

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická Chemie



Bc. Jaromír Vyhnánovský

**Fotochemické generování těkavých specií kobaltu pro analytickou
atomovou spektrometrii**

**Photochemical generation of volatile species of cobalt for analytical
atomic spectrometry**

Diplomová práce
Praha 2018

Vedoucí práce: RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.
Konzultant: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

.....
Bc. Jaromír Vyhnánovský

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za jeho trpělivost a cenné rady jak při praktickém měření, tak i při samotném písemném zpracování této práce. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. a v neposlední řadě také všem členům oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR.

Rovněž děkuji výzkumnému záměru Ústavu analytické chemie AV ČR (RVO: 68081715) za finanční podporu.

Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje optimalizaci podmínek fotochemického generování těkavých specií kobaltu. Těkavé specie kobaltu byly generovány v průtokovém injekčním uspořádání pomocí vysokoúčinného UV generátoru s vnitřním reakčním kanálkem z prostředí kyseliny mravenčí. K detekci byl použit atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením a s kontinuálním zdrojem záření. K atomizaci těkavých specií byl použit difúzní plamen kvůli jeho vysoké robustnosti.

Nejprve byla provedena optimalizace parametrů ovlivňujících atomizaci v difúzním plamenu a parametrů ovlivňujících transport těkavé specie z UV generátoru do atomizátoru (průtoky a složení plynů, druh separátoru, pozorovací výška). Následně byla provedena optimalizace podmínek samotného fotochemického generování. Jednalo se zejména o složení reakčního média (koncentrace kyseliny mravenčí a mravenčanu, druh mravenčanové soli) a doba ozařování vzorku. Bylo také vyzkoušeno generování z prostředí kyseliny octové, avšak nebyl pozorován žádný signál.

Při zvolených optimálních podmínkách generování byl zkoumán vliv potenciálních interferujících látek, zejména od anorganických kyselin (HNO_3 a HCl) a některých přechodných kovů (Fe, Cu a Ni). Bylo zjištěno, že kyselina dusičná způsobuje závažné interference již při koncentracích vyšších než 1 mmol dm^{-3} .

Na závěr byly stanoveny analytické parametry metody. Mez detekce a mez stanovitelnosti byly $2,7 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ a $6,3 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, což činí $1,4 \text{ ng}$ ($3,2 \text{ ng}$) pro $0,5 \text{ cm}^3$ dávkovaný objem vzorku. Opakovatelnost metody pro koncentraci $250 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ byla $1,8 \%$.

Klíčová slova

Fotochemické generování těkavých specií, atomová absorpční spektrometrie, kobalt, UV záření

Abstract

This master's thesis deals with the optimization of conditions for photochemical generation of volatile species of cobalt. Volatile species of cobalt were generated in a flow injection system using a high-efficiency flow through UV generator from formic acid based medium. For detection a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer was used. The volatile species were atomized using a diffusion flame atomizer because of its high robustness.

First the optimizations of the parameters affecting the atomization in the diffusion flame and the parameters affecting the transport of the volatile species from the UV generator into the atomizer were carried out (flow rates and composition of the gases, type of a separator, observation height). After that, the optimization of the parameters of the photochemical generation itself was carried out. These were the composition of a reaction medium (concentration of formic acid and formate, type of formate salt) and irradiation time. The possibility of generation of the volatile species from acetic acid based medium was also investigated, but no signal was observed.

At chosen optimal conditions of generation the influence of potential interferents was examined, mainly from inorganic acids (HNO_3 and HCl) and some transition metals (Fe, Cu and Ni). It was found that nitric acid seriously interferes at concentrations higher than 1 mmol dm^{-3} .

Lastly, analytical performance was determined. The limit of detection and limit of quantification were $2,7 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ and $6,3 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, respectively, which translates to $1,4 \text{ ng}$ ($3,2 \text{ ng}$) for $0,5 \text{ cm}^3$ injected volume of a sample. The repeatability of this method at concentration of $250 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ was $1,8 \%$.

Key words

Photochemical volatile species generation, atomic absorption spectrometry, cobalt, UV radiation

Obsah

1. Seznam zkratk.....	8
2. Úvod.....	10
2.1 Cíle práce	10
3. Teoretická část.....	11
3.1 Kobalt.....	11
3.1.1 Vitamin B-12	12
3.2 Atomová absorpční spektrometrie.....	13
3.2.1 Čárové zdroje záření.....	14
3.2.1.1 Výbojky s dutou katodou	14
3.2.1.2 Bezelektrodové výbojky.....	15
3.2.1.3 Superlampy	16
3.2.2 Kontinuální zdroje záření pro AAS.....	17
3.3 Generování těkavých specií.....	19
3.3.1 Chemické generování těkavých specií	19
3.3.2 Elektrochemické generování těkavých specií.....	20
3.3.3 Fotochemické generování těkavých specií	21
3.3.3.1 Fotochemické generování těkavých specií kobaltu.....	23
3.4 Metody generování těkavých specií	24
3.4.1 Dávkové uspořádání	25
3.4.2 Průtokové uspořádání.....	25
3.4.2.1 Kontinuální průtoková analýza	25
3.4.2.2 Průtoková injekční analýza.....	26
3.4.3 Koleční uspořádání	27
3.5 Atomizace těkavých specií.....	27
3.5.1 Difúzní plamen	28
3.5.2 Křemenný atomizátor	28
3.5.3 Grafitový atomizátor.....	29
3.5.4 Dielektrický bariérový výboj	30
3.6 Interference	30
4. Experimentální část	32
4.1 Použité chemikálie	32
4.1.1 Příprava reagensů.....	32
4.2 Přístroje.....	32
4.3 Použitá aparatura	32
4.3.1 Generátor těkavých specií	33
4.3.2 Separátor fází.....	34

4.3.3 Atomizátor těkavých specií.....	34
4.4 Popis měření.....	35
4.5 Zpracování naměřených dat	37
4.5.1 Zpracování signálu a software	37
4.5.2 Statistické vyhodnocení výsledků	37
5. Výsledky a diskuze	38
5.1 Studium parametrů ovlivňující transport a atomizaci těkavé specie	38
5.1.1 Vliv celkového průtoku argonu	38
5.1.2 Optimalizace průtoku vodíku.....	39
5.1.3 Vliv probublávání separátoru fází argonem na signál.....	40
5.1.4 Vliv nosného argonu na uvolnění a transport těkavých specií	41
5.1.5 Pozorovací výška.....	43
5.1.6 Porovnání různých druhů separátorů	44
5.1.7 Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci v DF.....	46
5.2 Studium parametrů ovlivňující generování těkavých specií	46
5.2.1 Složení reakčního média	46
5.2.1.1 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí.....	46
5.2.1.2 Vliv přídavku mravenčanu na signál.....	47
5.2.1.3 Způsob přípravy a druh mravenčanové soli	51
5.2.1.4 Generování z kyseliny octové	53
5.2.2 Optimalizace doby ozařování vzorku.....	53
5.2.3 Shrnutí optimálních podmínek generování.....	54
5.3 Interferenční studie	54
5.3.1 Interference způsobené anorganickými kyselinami	55
5.3.2 Interference způsobené přechodnými kovy.....	56
5.4 Analytické charakteristiky.....	57
6. Závěr	60
7. Seznam použité literatury	61

1. Seznam zkratek

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
C	molární koncentrace
CCD	charged-coupled device (zařízení s vázanými náboji)
CFA	kontinuální průtoková analýza
CH-VSG	chemické generování těkavých specií
CS	kontinuální zdroj záření
CS-AAS	atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem záření
DBD	dielektrický bariérový výboj
DDD	doporučená denní dávka
DEMON	dvojitý echelle monochromátor
DF	difúzní plamen
DF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s atomizací difúzním plamenem
DIW	deionizovaná voda
EC-VSG	elektrochemické generování těkavých specií
EDL	bezelektrodová výbojka
EHQTA	externě vyhřívaný křemenný atomizátor
ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
F	průtoková rychlost
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
FIA	průtoková injekční analýza
FIT	plamínek v křemenné trubici
FWHM	šířka píku změřená v polovině jeho výšky
GF	grafitový atomizátor
h	výška signálu
HCL	výbojka s dutou katodou
HG	generování hydridů
HG-AAS	generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií
HR-CS-AAS	atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a kontinuálním zdrojem záření
IBC	iterative background correction

ICP	iontově vázané plasma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s iontově vázaným plasmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s iontově vázaným plasmatem
i.d.	vnitřní průměr
LED	light-emitting diode (elektroluminiscenční dioda)
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
LS	čárový zdroj záření
LS-AAS	atomová absorpční spektrometrie s čárovým zdrojem záření
o.d.	vnější průměr
OH	pozorovací výška
P-VSG	fotochemické generování těkavých specií
př. n. l.	před naším letopočtem
PTFE	Polytetrafluorethylen (teflon)
t	čas
UV	ultrafialové
VSG	generování těkavých specií
VSG-AAS	generování těkavých specií ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií
\tilde{x}	medián

2. Úvod

Metoda fotochemického generování těkavých specií prvků je poměrně novou alternativou k metodě chemického generování, která pro redukci analytu využívá roztok tetrahydridoboritanu sodného v prostředí anorganických kyselin. Při fotochemickém generování je těkává specíe analytu generována z prostředí nízkomolekulárních organických kyselin vystavením UV záření. Po vygenerování těkavé specíe dochází k jejímu oddělení od kapalné fáze a transportu do detektoru. Tento systém je v porovnání se systémem pro chemické generování podstatně jednodušší, šetrnější k životnímu prostředí a má nižší provozní náklady. Také umožňuje snadněji generovat těkavé specíe přechodných prvků, s jasně definovanou chemickou strukturou, které nelze (nebo jen velmi obtížně) generovat metodami chemického generování.

Výzkumem v oblasti generování těkavých specií pro metody analytické atomové spektrometrie se již řadu let zabývá detašované pracoviště – oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, kde jsem tuto práci vypracoval.

2.1 Cíle práce

Cílem této práce byla optimalizace podmínek fotochemického generování těkavých specií kobaltu s použitím vysokoúčinného UV generátoru s vnitřním reakčním kanálkem. K detekci analytického signálu byla vybrána atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a s kontinuálním zdrojem záření v kombinaci s difúzním plamenem jako atomizátorem.

3. Teoretická část

3.1 Kobalt

Kobalt je prvek s protonovým číslem 27. V periodickém systému prvků je prvním prvkem v 9. skupině, dalšími stabilními prvky této skupiny jsou Rhodium (Rh) a Iridium (Ir). Rudy obsahující kobalt se používaly již ve starém Egyptě (2600 př. n. l.) a Iránu (2250 př. n. l.) k barvení keramiky a skla do modra. Původ této barvy objasnil až G. Brandt v roce 1735, kdy izoloval z rudy kov, který pojmenoval cobalt rex. V roce 1780 T. O. Bergman dokázal, že jde o nový prvek. Jméno kobalt má pravděpodobně základ v germánském slově kobold (zlý duch, skřet či goblin), kterým horníci označovali niklové rudy obsahující kobalt, který ztěžoval jejich zpracování.¹

Koncentrace kobaltu v zemské kůře je přibližně 29 mg kg^{-1} a je známo více než 200 rud obsahujících kobalt (především rudy niklu, ale také rudy mědi a olova), ale pouze zlomek z nich má komerční význam. Jedná se převážně o sloučeniny obsahující arsen a síru – kobaltin CoAsS , smaltin CoAs_3 a linnéit Co_3S_4 .^{1, 2}

Nejvýznamnějším producentem kobaltu je Demokratická republika Kongo, která svou roční produkcí pokrývá přes 50 % světové těžby a je také státem s největší světovou zásobou rudy. Kvůli své relativní vzácnosti a nejednoduchému způsobu zpracování se cena kobaltu na burzách dlouhodobě zvyšuje a je také velmi závislá na politické situaci v Demokratické republice Kongo. Využívá se proto pouze v případech, kdy se nedá nahradit levnějším kovem, a v co nejmenším množství.^{3, 4}

Kobalt se převážně používá jako složka některých druhů slitin, které mají vynikající mechanické vlastnosti – pevnost, tvrdost a odolnost. Tyto slitiny se používají pro různé účely: např. turbíny plynových generátorů a proudových motorů,⁵ rychlořezná ocel a stelity,^{6, 7} kyčelní a kolenní protézy,⁸ dentální protézy,⁹ permanentní magnety¹⁰ či ve šperkařství.^{11, 12}

Dále se kobalt používá při výrobě lithium-iontových baterií ve formě LiCoO_2 , který v baterii slouží jako katoda.¹³ Používá se také v některých bateriích typu nikl-kovový-hydrid, kde naopak slitiny kobaltu slouží jako anoda.¹⁴

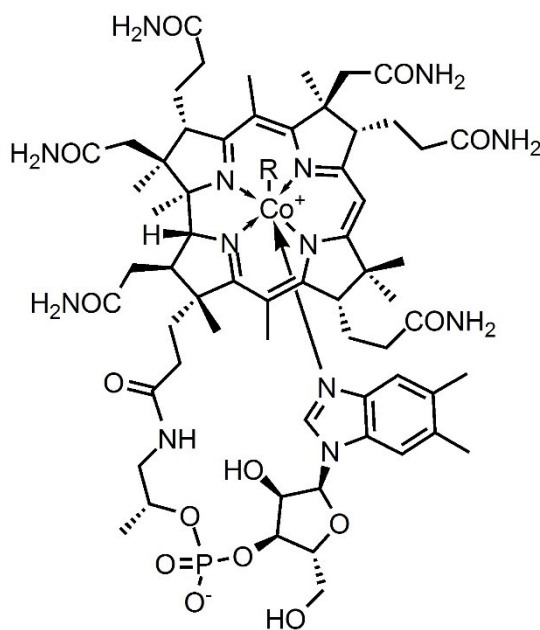
Stále je také využíván jako pigment, a to ve mnoha odstínech – modré, červené, fialové, zelené či žluté. Kobalt se také užívá v olejových barvách k urychlení oxidace a tím i schnutí barvy. V neposlední řadě se sloučeniny kobaltu využívají k bělení keramiky, kdy opticky vyrovnávají světle žluté zbarvení vzniklé kontaminací železem.^{1, 15}

Mezi další využití patří použití kobaltu jako katalyzátoru chemických reakcí,^{16, 17} a využití radioizotopu ^{60}Co k radioterapii^{18, 19} či sterilizaci.^{20, 21}

Ke stanovení kobaltu se v současné době nejvíce využívají metody atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F-AAS),²² atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS),²³ optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES),²² hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS),²⁴ vysokoúčinná kapalinová chromatografie s UV-VIS detekcí,²⁵ či voltametrické stanovení na visící rtuťové kapkové elektrodě.²⁶

3.1.1 Vitamin B-12

Kobalamin (Obrázek 1), též známý jako vitamin B-12, je komplex, jehož základ tvoří korrinový kruh. Centrálním atomem tohoto komplexu je kobalt, který je vázán pomocí 6 koordinačních vazeb. Ve čtyřech těchto vazbách jsou ligandem dusíky pyrrolových kruhů, pátá vazba je zprostředkována atomem dusíku z 5,6-dimethylbenzimidazolu a v poslední vazbě se na kobalt mohou koordinovat různé funkční skupiny. Podle tohoto ligandu dělíme vitamin B-12 na 4 různé formy: kyanokobalamin, hydroxykobalamin, methylkobalamin a adenosylkobalamin.²⁷ Kobalt v kobalaminu se může vyskytovat jako jedno-, dvoj- a trojmocný v závislosti na navázaných ligandech.²⁸



R = 5'-deoxyadenosyl, Me, OH, CN

Obrázek 1 – struktura kobalaminu

Jediné formy života schopné syntézy kobalaminu jsou bakterie a archea. Pro většinu živočichů (i pro člověka) a protista je kobalamin esenciální, ale sami si ho neumí syntetizovat a musí ho proto přijímat v potravě. Rostliny ani houby kobalamin nesyntetizují, ke svému životu ho však ani nepotřebují.²⁷

Doporučená denní dávka (DDD) vitaminu B-12 pro dospělého člověka je 2,4 µg. Jedním možným zdrojem vitaminu B-12 pro člověka jsou bakterie gastrointestinálního traktu, které při dostatečném příjmu kobaltu dokáží syntetizovat až 31 % DDD tohoto vitamínu pro člověka. Nejlepším zdrojem vitaminu B-12 jsou však tkáně živočichů, které ho akumulují – především ledviny a játra. Mezi další významné zdroje patří mléčné výrobky, maso, vajíčka, ryby a mořské plody. Pouze malé množství jídel rostlinného původu obsahuje významné koncentrace vitaminu B-12 – některé druhy řas a fermentované sójové produkty. To často vede k nedostatečnému příjmu tohoto vitamínu u vegetariánů a veganů, kdy tento nedostatečný příjem musí nahrazovat doplňky stravy obsahující vitamin B-12.²⁹

3.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je analytická metoda, která je založena na absorpci elektromagnetického záření volnými atomy stanovovaného prvku. Podle druhu zdroje záření dělíme AAS na: spektrometry s čárovým zdrojem záření (LS-AAS) a spektrometry s kontinuálním zdrojem záření (CS-AAS). Aby došlo k absorpci záření volnými atomy prvku, je nejprve nutné analyt atomizovat, k čemuž dochází v atomizátoru. Podle typu atomizátoru rozlišujeme metody AAS na: atomovou absorpční spektrometrii s plamenovou atomizací (F-AAS) a atomovou absorpční spektrometrii s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS). Na pomezí těchto dvou metod se nachází technika generování těkavých specií ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií (VSG-AAS), která může využívat různé druhy atomizace.³⁰

Metody AAS se využívají pro stopovou a ultrastopovou prvkovou analýzu, mají vysokou citlivost a jsou velmi specifické – záření absorbované volnými atomy prvku je pro tento prvek charakteristické. Mezi největší výhody AAS patří nízké pořizovací a provozní náklady v porovnání s ostatními instrumentálními metodami prvkové analýzy.

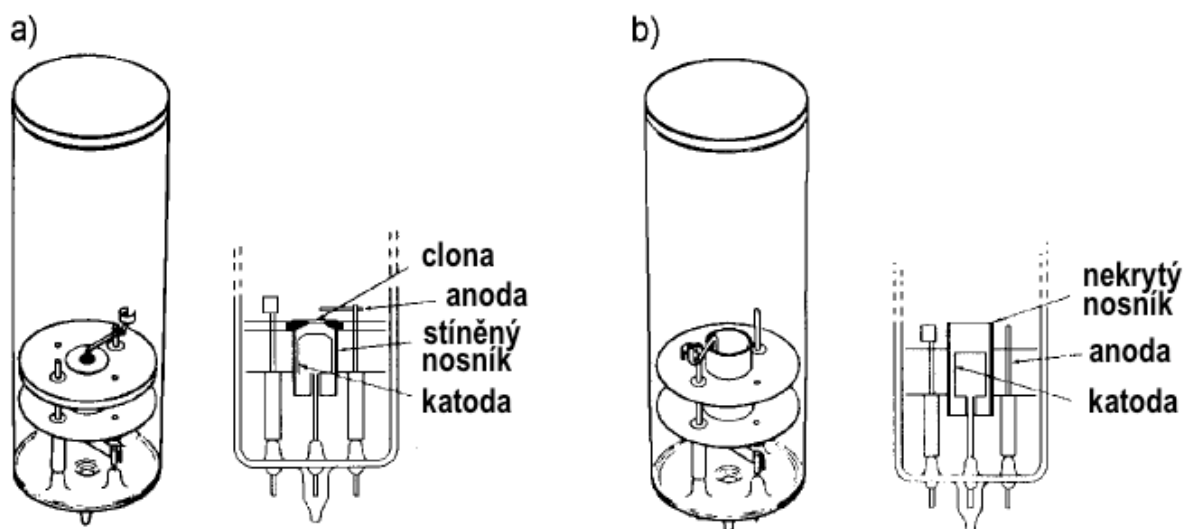
3.2.1 Čárové zdroje záření

Čárové zdroje záření (LS) jsou zdroje elektromagnetického záření, ve kterých je analyzovaný prvek zplyněn, následně excitován a při návratu do základního stavu dochází k vyzaření spektra sledovaného prvku. K excitaci se v LS používá především nízkotlakého elektrického výboje, mikrovln či rádiových vln a tepla.³⁰

Alan Walsh, který je považován za otce moderní AAS, zkonstruoval první spektrometr právě s LS okolo roku 1955. Použitím čárového zdroje snížil požadavky na rozlišení monochromátoru, který u LS-AAS pouze odděluje používanou analytickou čáru od ostatních čar emitovaných výbojkou, a tím pádem požadované vysoké rozlišení tohoto měření poskytuje samotný čárový zdroj záření.³¹

3.2.1.1 Výbojky s dutou katodou

Výbojky s dutou katodou (HCL) jsou nejvíce a nejdéle používaným zdrojem záření v AAS. Výbojka je zkonstruována z duté válcové katody, která je vyrobena přímo z analyzovaného prvku (v případě více prvkových výbojek ze slitiny těchto prvků), a anody nejčastěji z wolframu či niklu. Obě elektrody jsou uzavřené ve křemenném válci naplněném vzácným plynem (nejčastěji argon či neon) pod tlakem okolo 1 kPa. Při vložení napětí na elektrody (řádově stovky voltů) dochází ke vzniku doutnavého výboje, který ionizuje vzácný plyn. Atomy vzácného plynu jsou následně přitahovány ke katodě, kde dochází ke srážce s povrchem katody a uvolnění atomů analyzovaného prvku. Tyto atomy se při srážkách s dalšími atomy ionizují a excitují do různých energetických hladin a při návratu do základního stavu vyzařují čárové spektrum charakteristické pro analyzovaný prvek. Šířka profilu analytické čáry změřená v polovině její výšky (FWHM) u čar emitovaných HCL se pohybuje na úrovni jednotek pm a je závislá na vloženém proudu.^{30, 32} Na obrázku 2 je schéma moderní HCL.



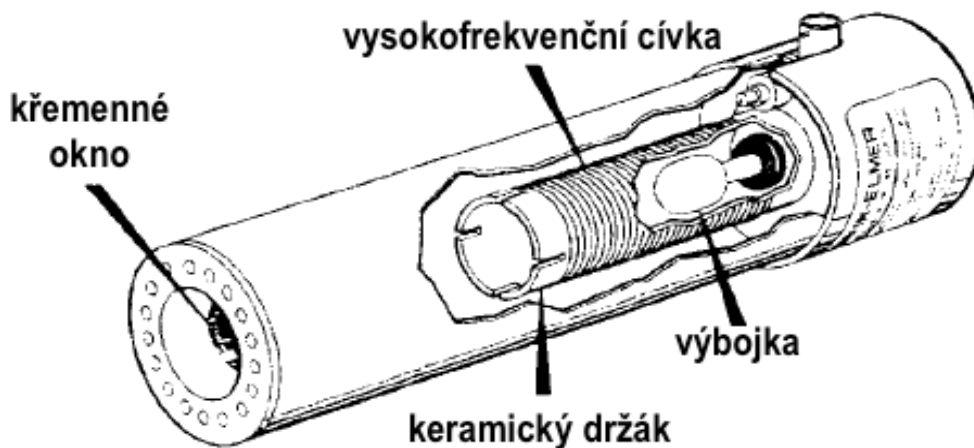
Obrázek 2 – schéma HCL (obrázek převzatý z citace 30)

a) HCL s clonou používaná pro těkavé prvky b) HCL bez stínění pro netěkavé prvky

HCL jsou dostupné pro více než 60 prvků, prakticky pro všechny prvky stanovitelné metodami AAS. Hlavní nevýhodou tohoto druhu výbojek je nutnost koupě výbojky pro každý stanovovaný prvek a také nutnost výměny výbojky při stanovování jiného prvku, což může být jak finančně, tak i časově náročné. Tento problém je společný pro všechny výbojky s čárovým spektrem, částečně ho řeší spektrometry umožňující použití více lamp bez nutnosti jejich výměny a také víceprvkové výbojky, které umožňují stanovení až 6 prvků pomocí jediné výbojky, avšak intenzita vyzařovaného záření a lineární dynamický rozsah u tohoto druhu výbojek jsou znatelně nižší než u jednoprvkových výbojek.³⁰

3.2.1.2 Bezelektrodové výbojky

Bezelektrodové výbojky (EDL) patří mezi zdroje záření s nejužší FWHM emitovaných čar a intenzitou emitovaného záření až o řád vyšší než u HCL. Principem EDL je výboj vznikající ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli. Výbojka se skládá z křemenné baňky naplněné plnicím plynem pod nízkým tlakem, která obsahuje stanovovaný analyt ve formě těkavé sloučeniny (nejčastěji halogenidy). Baňka je ovinuta cívkou vysokofrekvenčního zdroje (frekvence okolo 27 MHz) a po vložení napětí na tuto cívku dojde k vytvoření indukčně vázaného nízkotlakého výboje při vnitřních stěnách baňky. Záření v tomto výboji vzniká obdobně jako u HCL.³⁰ Na obrázku 3 je schéma EDL.



Obrázek 3 – schéma EDL (obrázek převzatý z citace 30)

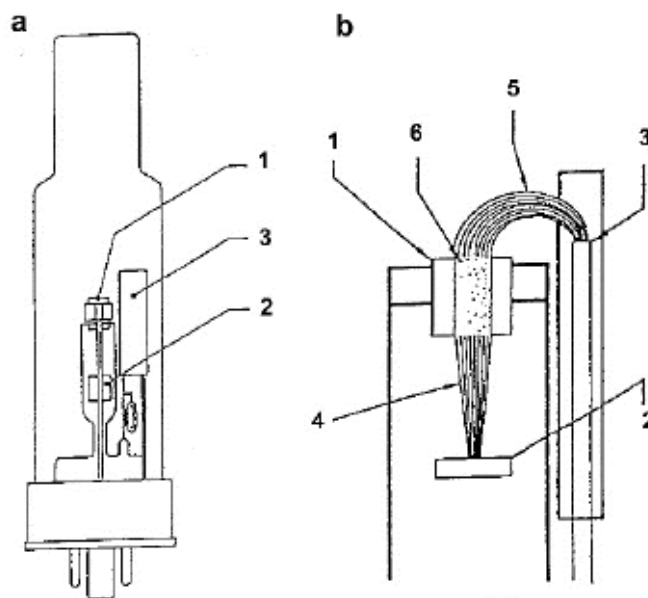
Pro těkavé prvky a prvky s charakteristickým zářením v oblasti pod 200 nm jsou EDL nejpoužívanějším druhem výbojek. V porovnání s HCL je dosahováno nižších mezí detekce a kvantifikace (LOD a LOQ) a lepšího lineárního dynamického rozsahu. EDL jsou dostupné pro řadu prvků, mezi nejvýznamnější EDL patří výbojky pro hydridotvorné prvky a fosforová EDL, která poprvé umožnila stanovení fosforu pomocí AAS.^{30, 33}

Mezi hlavní výhody EDL patří vyšší intenzita záření, nižší FWHM emitovaných čar a také delší životnost výbojek. Nevýhodou je především vyšší pořizovací cena výbojek a také nutnost koupě zdroje vysokofrekvenčního elektromagnetického pole, který se standardně nedodává s komerčními přístroji. Mezi další nevýhody patří delší doba nutná ke stabilizaci záření a problémy již zmíněné u HCL.³⁰

3.2.1.3 Superlamps

Superlamps jsou nejnovějším druhem výbojek, emitují čárové spektrum minimálně o stejné, ale ve většině případech nižší FWHM než HCL. Intenzita emitovaného záření je však 5 až 75x vyšší než u HCL. Konstrukčně jsou tyto výbojky velmi podobné HCL, avšak obsahují navíc tzv. emitorelektronů a dutou cylindrickou katodu bez dna. K excitaci atomů zde dochází obdobně jako u HCL pomocí doutnavého výboje vznikajícím mezi katodou a anodou, ale vnitřní prostor katody je bombardován elektrony z emitorelektronů, což vede k homogennímu buzení v celém objemu cylindrické katody. Schéma superlampsy je na obrázku 4.³⁴

Hlavní výhodou superlamp je vysoká intenzita záření a také vyšší lineární dynamický rozsah. Superlampsy jsou také levnější než EDL.³⁴



Obrázek 4 – Schéma superlampy (a) a jejího principu (b) (převzato z citace 34)

1 – cylindrická katoda, 2 – anoda, 3 – emitor elektronů, 4 – primární výboj, 5 – pomocný výboj, 6 – excitační prostor (dochází k excitaci většiny atomů)

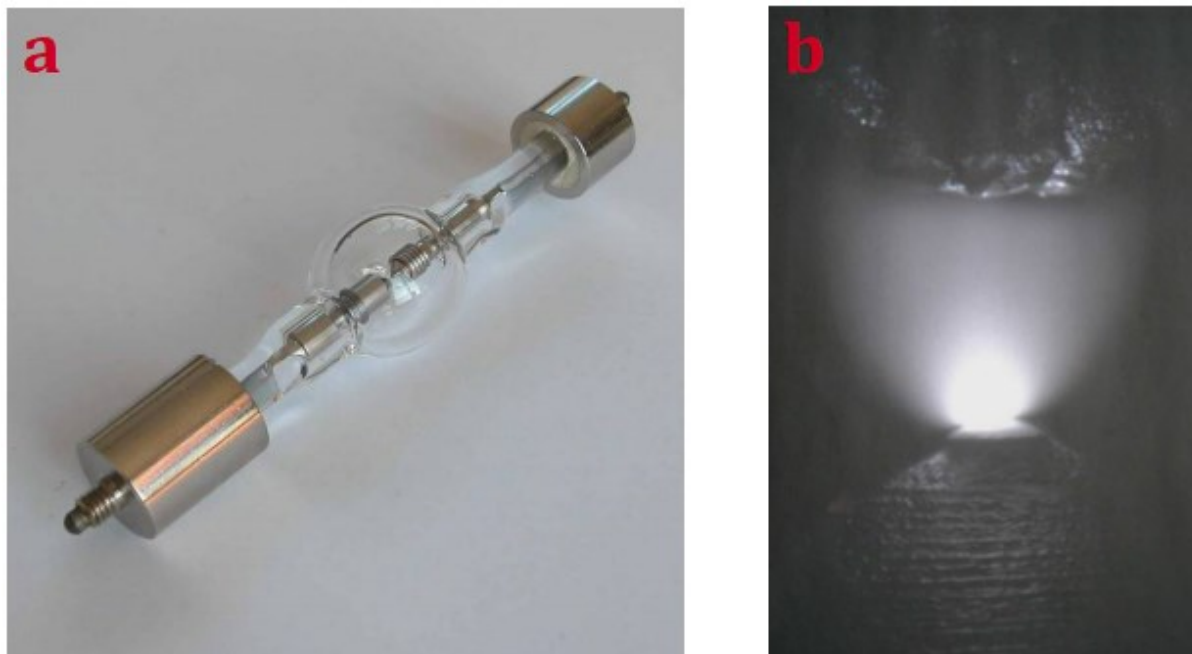
3.2.2 Kontinuální zdroje záření pro AAS

Alan Walsh v roce 1955 předpověděl,³¹ že pro úspěšné použití kontinuálního zdroje ve spojení s AAS je zapotřebí monochromátoru s rozlišením alespoň 2 pm, které by umožnilo dostatečné rozdělení analytických čar. Walsh byl také skeptický, zda by v takto úzkém intervalu byla dostatečná intenzita záření, která by poskytla použitelný poměr šumu a signálu. Tuto hypotézu potvrdil v roce 1965 Manning a Kahn, kteří při měření s CS-AAS dosáhli o 2 řády horších limitů detekce než při použití HCL.^{30, 35}

Nejvýznamnějšími průkopníky na poli CS-AAS jsou O'Haver a Harnly, kteří během 25 let svého výzkumu stále zlepšovali svůj systém využívající 150W xenonové výbojky jakožto kontinuálního zdroje a lineárního detektoru diodového pole. Výsledkem jejich výzkumu byl dosud jediný funkční simultánní víceprvkový atomový absorpční spektrometr s kontinuálním zdrojem záření (SIMAAC), o kterém publikovali mnoho článků jak s použitím F-AAS tak i ETA-AAS.³⁶

S průlomem na poli CS-AAS však přišla skupina Becker-Rosse z Berlína, která zkoumala echelle spektrometry od roku 1980. Díky zaměření svého výzkumu velmi brzo identifikovali nejslabší části tehdejších přístrojů s CS – nízkou intenzitu záření xenonových výbojek při vlnových délkách pod 200 nm, a nízké rozlišení používaných monochromátorů. Na rozdíl od ostatních skupin zkoumajících CS-AAS nevycházeli z komerčně dostupných přístrojů, ale začali s výrobou vlastního přístroje, který by splňoval jimi požadované parametry.^{36, 37}

Začali u kontinuálního zdroje – 300W xenonová výbojka pracující v tzv. hot-spot režimu (obrázek 5a), při kterém vzniká mezi elektrodami výbojky plazmový bod (obrázek 5b). V tomto uspořádání má výbojka posílenou zářivost v celém rozsahu používaném v AAS (190 – 850 nm), ale především v oblasti pod 200 nm.^{36, 38}



Obrázek 5 – Xenonová výbojka přístroje ContrAA 300 (převzato z citace 38)

a) xenonová výbojka b) detail plasmového bodu

Následně se zaměřili na konstrukci samotného spektrometru, jehož základem je dvojité echelle monochromátor (DEMON) složený z optického hranolu. Ten předrozděluje záření, které je následně za pomoci štěrbin a echelle monochromátoru rozděleno s vysokým rozlišením – dosažená FWHM při 200 nm je 2,7 pm, při 500 nm je 6,7 pm. Tyto dosažené hodnoty splňují již dříve definované teoretické požadavky pro úspěšné použití CS-AAS.^{36, 39}

V neposlední řadě se zabývali vývojem vhodného detektoru, který by byl schopen využít plného potenciálu CS-AAS. Jako nejvhodnější se jevil detektor zařízení s vázanými náboji (CCD – z anglického charge-coupled devices), který se skládá z velkého množství pixelů ve 2D čtvercovém či obdélníkovém uspořádání (např. 512x512 pixelů), kdy každý z těchto pixelů (snímacích bodů) dosahuje srovnatelné, v některých případech i lepší, citlivosti jako fotonásobič. Toto umožňuje v čase snímat nejen samotnou analytickou čáru, ale v závislosti na počtu pixelů i její blízké okolí. Největším omezením tohoto detektoru je fakt, že při rozlišení poskytnutém DEMON je možné snímat pouze omezené množství

pixelů a také dlouhý čtecí čas nutný ke zpracování dat z detektoru s velkým množstvím pixelů. Kvůli těmto omezením obsahují CCD detektory pouze stovky či maximálně jednotky tisíců pixelů, které jsou schopné pokrýt spektrální interval o velikosti jednotek nm. I přes tato omezení byl CCD detektor zvolen jako nejvhodnější pro použití pro CS-AAS.^{36, 39}

Tento výzkumný spektrometr byl po dlouhém vývoji uveden na trh jako první komerčně dostupný atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením a kontinuálním zdrojem záření (HR-CS-AAS) firmou Analytik Jena AG pod názvem ContrAA 300, který byl použit i v této práci.³⁶

3.3 Generování těkavých specií

Obecně je metoda generování těkavých specií (VSG) technikou vnášení vzorku pro metody analytické atomové spektrometrie. Její podstatou je převedení analytu z kapalné fáze do fáze plynné ve formě těkavé specie a její následný transport a detekce metodami atomové spektrometrie. Mezi hlavní výhody VSG patří oddělení analytu od matrice, vysoká účinnost transportu těkavé specie do detektoru, či možnost využití prekoncentračních technik z plynné fáze pro další zvýšení citlivosti metody.⁴⁰

Nejvyužívanější těkavé specie jsou hydridy tzv. klasických hydridotvorných prvků (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn a Te) a také studené páry Hg. Dále byly popsány i méně časté těkavé specie – karbyny (Ni, Fe), oxidy (Os, Ru), cheláty (Co, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu), alkyly (Cd, Cu, Hg, Pb, Se, Sn, Zn) či halogenidy (As, Sb, Ge, Se, Sn, Os, Pt, Ru, Si).⁴¹

VSG můžeme rozdělit na chemické (CH-VSG), elektrochemické (EC-VSG) a fotochemické (P-VSG) podle způsobu, jak se těkavé specie generují.

3.3.1 Chemické generování těkavých specií

Chemické generování těkavých specií (CH-VSG) je nejvíce a nejdéle používaným způsobem VSG. Je založeno na reakci analytu s redukčním činidlem v kapalné fázi a následné tvorbě těkavé specie a jejím uvolnění z kapalné fáze.⁴²

Nejčastěji používaným redukčním činidlem pro CH-VSG je tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) v prostředí minerální kyseliny (nejčastěji HCl či HNO_3). Jako redukční činidlo se může také použít chlorid cínatý (SnCl_2) pro generování studených par rtuti a také redukce reakcí Zn /kyselina (H_2SO_4 či HCl).⁴²

CH-VSG se používá především pro generování hydridů (HG) prvků IV.A-VI.A skupiny a také studených par rtuti.⁴² První práce o CH-VSG-AAS jsou z let 1964 a 1968, ve kterých Poluektov a kol.⁴³ a Hatch a kol.⁴⁴ zkoumali generování studených par rtuti. W. Holak⁴⁵ v roce 1969 popsal možnosti generování arsanu pomocí reakce Zn/kyselina v jednoduchém generátoru s detekcí pomocí F-AAS. Reakce NaBH_4 /kyselina byla pro přípravu hydridů v literatuře poprvé zmíněna roku 1961,⁴⁶ její následné použití pro HG-AAS je v literatuře poprvé popsáno v roce 1973.⁴⁷ Následným vývojem této metody se zabýval Robbins a kol. ve své práci z roku 1979.⁴⁸

Kromě generování klasických hydridů a těkavých par Hg existují i práce popisující CH-VSG přechodných kovů. První zmínkou je práce Sturgeon a kol. z roku 1996,⁴⁹ kterým se podařilo generovat těkavé specie mědi neznámé povahy. V následujících letech se podařilo generovat těkavé specie i dalších přechodných kovů: Ag, Au, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Pd, Pt, Rh, Mo, Sc, V a Zr,⁵⁰ ale tyto metody nedosáhly tak širokého a významného uplatnění jako HG. Většina dosud publikovaných prací zkoumala CH-VSG kobaltu jakožto součást více prvkových studií. Jediné práce zaměřující se na CH-VSG kobaltu jsou dvě publikace Zeng a kol. z roku 2012, ve kterých byl zkoumán vliv reakčních modifikátorů na účinnost generování.^{51, 52}

Přesný mechanismus vzniku těkavých specií přechodných kovů není stále objasněn, stejně tak i povaha těchto specií. Této problematice se věnuje Musil a kol., kteří ve svých publikacích zkoumali povahu těkavých specií stříbra,⁵³ zlata,⁵⁴ mědi⁵⁵ a palladia⁵⁶ pomocí transmisní elektronové mikroskopie a v případě palladia i pomocí hmotnostní spektrometrie s ionizací za atmosférického tlaku.

Obecně je největší nevýhodou CH-VSG v porovnání s ostatními metodami VSG nutnost použití drahého NaBH_4 , který může být zdrojem kontaminace. Navíc jsou jeho vodné roztoky nestabilní, a proto musejí být připravovány denně, aby se minimalizoval možný negativní vliv na generování.^{57, 58}

3.3.2 Elektrochemické generování těkavých specií

Elektrochemické generování těkavých specií (EC-VSG) je metoda založená na redukci analytu procházejícím elektrickým proudem v prostředí minerální kyseliny a následném vzniku těkavé specie analytu na povrchu katody. K tomuto jevu dochází v elektrochemické cele složené ze dvou částí - katodového a anodového prostoru, které

od sebe bývají často odděleny polopropustnou membránou. Metodou EC-VSG je možné generovat hydridy As, Bi, Cd, Ge, Sb, Se, Sn a také studené páry Hg.⁵⁹

První zmínky o EC-VSG jsou tři práce Rigina z 70. let 20. století, ve kterých se zabýval elektrochemickým generováním hydridů arsenu a cínu ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS).⁶⁰⁻⁶² Dalším milníkem byly práce Lin a kol.⁶³ a Brockmann a kol.,⁶⁴ kteří zkonstruovali průtokový generátor, který umožňoval generovat těkavé specie jak v módu kontinuální průtokové analýzy (CFA), tak i průtokové injekční analýzy (FIA). Od té doby byla publikována řada prací zkoumajících využití EC-VSG v kombinaci s metodami atomové spektrometrie.⁵⁹

Hlavní výhodou EC-VSG je to, že v tomto uspořádání není potřeba používat nestabilního roztoku NaBH_4 s velmi často nevyhovující čistotou. Také odpadá nutnost jeho každodenní přípravy. Naopak nevýhodou je nutnost přípravy opakovatelného povrchu elektrody, na kterém při měření dochází k vyredukování přechodných kovů, a tím i změně vlastností celé elektrody, což může vést ke snížení citlivosti a opakovatelnosti měření.⁵⁹

3.3.3 Fotochemické generování těkavých specií

Fotochemické generování těkavých specií (P-VSG) je založeno na redukcí analytu vystavenému UV záření v prostředí organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností.

Nejčastěji používanými kyselinami pro P-VSG jsou kyselina mravenčí, octová a propionová, ale v literatuře je také popsáno použití kyseliny malonové a v případě P-VSG rtuti je také popsáno použití kyseliny šťavelové a dalších organických látek (metanol, formaldehyd, acetaldehyd, glykol, 1,2-propanediol, glycerol a diethyldithiokarbamat sodný).⁵⁸

Přesný mechanismus P-VSG není stále znám, ale jedna z hypotéz je, že organická kyselina se po vystavení UV záření rozpadá na volné radikály ($\cdot\text{CO}_2^-$, $\cdot\text{HCO}$, $\cdot\text{HCO}_2$, $\cdot\text{H}$ a $\cdot\text{OH}$ aj.) a hydratované elektrony $e_{(\text{aq})}^-$, které následně redukují analyt a dochází ke tvorbě těkavé specie.⁵⁸

V literatuře bylo dosud popsáno P-VSG pro prvky Se, As, Bi, Sb, Sn, Pb, Te, Ni, Co, Cu, Fe, Cd, Hg, Ag, Au, Rh, Pd, Pt, I, Br, Cl, S a Os, a je pravděpodobné, že se tento seznam v blízké budoucnosti rozšíří i o další prvky (v literatuře jsou uváděny především Mo,⁶⁵ W a Cr, u kterých jsou známy stabilní těkavé karbonyly).^{58, 66} P-VSG kobaltu bude dopodrobna rozebráno v následující kapitole.

Povaha těchto specií závisí na reakčním médiu, ze kterého jsou specíe generovány, a na analytu. U klasických hydridotvorných prvků se při generování z kyseliny mravenčí jedná o hydridy či karbonyly, při použití kyseliny octové či propionové vznikají alkyl sloučeniny. Přechodné kovy tvoří těkavé karbonyly, pouze rtuť se generuje ve formě studených par a při P-VSG osmí z prostředí kyseliny dusičné vznikají oxidy. Halogenidy se z kyseliny mravenčí generují ve formě halogenovodíků, při generování z kyseliny octové či propionové se generují alkylhalogenidy.⁵⁸

Nějkčastěji používaným zdrojem UV záření jsou nízkotlaké Hg výbojky (emitující především záření o vlnové délce 254 nm), je však popsáno i použití vysokotlakých a střednětlakých Hg výbojek. Dále je v literatuře popsáno použití LED zdrojů. Tyto zdroje záření jsou ve velmi těsném kontaktu s reakční cívkou, v které dochází k vlastní fotochemické reakci, proto musí být současně vyrobeny z transparentního materiálu pro UV záření - PTFE či křemenného skla. Nejčastější uspořádání je takové, kdy reakční cívka o délce desítek až stovek centimetrů je přímo navinuta na podélnou UV výbojku. Dále se v poslední době stále více používá nízkotlaká Hg výbojka s vnitřním reakčním kanálkem, který je tvořen tenkou křemennou trubičkou a který prochází přímo výbojem. UV záření tak nemusí procházet jak stěnou vlastní UV výbojky, tak stěnou reakční cívky, což má za následek, že je vzorek ozařován s podstatně vyšší intenzitou záření.⁵⁸

První práce studující procesy využívané v P-VSG jsou publikace zabývající se dekontaminací odpadních vod pomocí UV záření za přítomnosti fotokatalyzátoru (nejčastěji nano-TiO₂) vedoucí k redukci polutantů na méně toxické specíe.^{67, 68} V případě rtuti se jedná o ještě starší práce Akagi a kol. z 80. let 20. století, ve kterých se věnoval alkylovaným sloučeninám rtuti generovaným slunečním světlem z vodných roztoků v přítomnosti organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností.^{69, 70}

První práce spojující P-VSG s atomovou spektrální metodou je práce Kikuchiho a Sakamota z r. 2000, ve které zkoumali produkty vznikající reakcí Se^{VI+} v systému UV/TiO₂/HCOOH pomocí ICP-OES, ale spektrometr sloužil pouze k monitorování koncentrace Se v plynné fázi a analytické parametry systému nebyly vůbec zkoumány.⁷¹

Analytické využití P-VSG bylo poprvé publikováno v práci Guo a kol. z r. 2003 věnující se P-VSG selenu s detekcí pomocí ETA-AAS. V této práci byly detailně zkoumány podmínky generování včetně použití různých organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností, dále byla zkoumána forma vznikajících těkavých specií a analytické parametry.⁷²

Následovala řada dalších publikací, které zkoumaly použití P-VSG ve spojení s metodami atomové spektrometrie pro již zmíněné prvky, ať už jakožto součást více prvkových studií, tak i práce věnující se podrobně jednotlivým prvkům.⁵⁸

Hlavními výhodami P-VSG oproti CH-VSG (a také EC-VSG) je především jednoduchost použitého systému, možnost snadného spojení se separačními metodami umožňující speciální analýzu, nižší finanční náročnost vyplývající především z absence drahého NaBH_4 , což také vede k odstranění častého zdroje kontaminací. Uvádí se také daleko větší šetrnost k životnímu prostředí, což je vzhledem k používaným vysokým koncentracím kyseliny mravenčí diskutabilní. Dále P-VSG umožňuje s vysokou účinností generování těkavých specií prvků, které není možné generovat pomocí CH-VSG.^{57, 58}

Nevýhodami jsou matriční interference vznikající především v přítomnosti látek s oxidačními vlastnostmi, které patrně ovlivňují tvorbu radikálů. V literatuře jsou nejvíce popsány interference způsobené dusičnanovými, dusitanovými a chloridovými anionty.^{73, 74} Mezi nevýhody se dá také zařadit stále ne úplně jasný mechanismus generování a tvorby těkavých specií a také delší doba analýz způsobená nutností průchodu vzorku UV generátorem.

3.3.3.1 Fotochemické generování těkavých specií kobaltu

První zmínka o P-VSG kobaltu je v článku Guo a kol.⁷⁵ z roku 2004, jakožto součást 20-ti prvkové studie zkoumající vhodné budoucí analyty této metody. V článku je pouze zmíněno, že v autory sestrojeném systému založeném na dávkovém UV generátoru o objemu 100 cm^3 byl v případě kobaltu pozorován signál, ale nejsou zde zmíněny natož optimalizovány podmínky generování.

První práce věnující se pouze kobaltu je práce Grinbergové a kol.⁷⁶ z roku 2008. Autoři se zde věnují identifikaci a stabilitě generovaných těkavých specií pomocí metody GC-MS s elektronovou ionizací. Autoři se domnívají, že těkáva specie je $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ či $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}_2$, jelikož nemohou potvrdit ani vyloučit naprotonování iontu analytu vlivem chemické ionizace. V této práci byl použit průtokový UV generátor skládající se z nízkotlaké 15W Hg výbojky, omotané 9 m PTFE hadičky s vnitřním průměrem (i.d.) 1,1 mm (celkový objem $8,6\text{ cm}^3$).

V práci Zheng a kol.⁷⁷ z roku 2010 se autoři pomocí průtokového tenkovrstvého UV generátoru pokoušeli o optimalizaci P-VSG řady prvků, avšak v případě kobaltu kvůli nízké účinnosti generování ($2 \pm 1\%$) byla provedena pouze základní optimalizace.

První publikace zabývající se komplexní optimalizací podmínek P-VSG kobaltu je práce Deng a kol.⁷⁸ z roku 2010, ve které autoři zkoumali vliv koncentrace a typu kyselin, dobu ozařování, reakční teplotu a průtoky plynů. Také byl v této práci poprvé ve spojitosti s kobaltem zkoumán vliv přídavku mravenčanu na signál. Po optimalizaci autoři provedli interferenční studii a změřili analytické charakteristiky. Autory použitý průtokový UV generátor byl založen na nízkotlaké 15W Hg výbojce omotané 60 cm křemenné kapiláry s i.d. 0,4 cm (celkový objem 7,5 cm³).

Poslední publikace zabývající se P-VSG kobaltu jsou práce z let 2014⁷⁹, 2015⁸⁰ a 2016⁸¹. Dvě z nich se věnují vývoji metod pro stanovení reálných vzorků, poslední práce P-VSG použila pouze k převedení vzorku do plynné fáze k následnému studiu bodového výboje jakožto ionizační metody pro metody atomové emisní spektrometrie. Za zmínku stojí studie účinnosti různých druhů UV výbojek z práce de Jesus a kol.⁸¹ ve které byla poprvé při stanovení kobaltu použita nízkotlaká 19W Hg výbojka s vnitřním průtokovým kanálkem (vnitřní objem 0,75 cm³), která byla použita i v této diplomové práci.

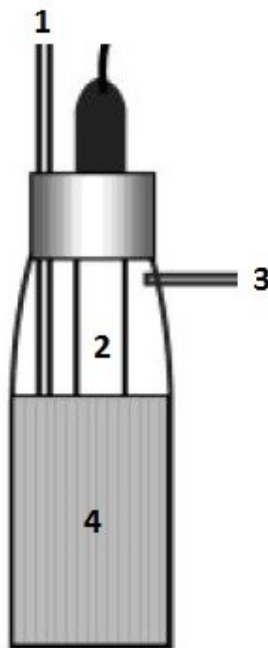
Optimální podmínky popsané v těchto publikacích se v některých bodech značně rozcházejí (např. optimální koncentrace kyseliny mravenčí 4 %⁷⁸ proti 50 %⁸¹). Důvodem těchto rozdílných výsledků napříč literaturou může být to, že každá výzkumná skupina používala různý design UV generátoru. Další faktory, které by mohly způsobovat tyto nesrovnalosti, je použití rozdílných detektorů, z nichž především u ICP strojů může být ionizace vzorku významně ovlivněna při použití vyšších koncentrací organických kyselin.⁷⁶ Dále také mohla hrát roli rozdílná příprava některých experimentů, především těch, které se zabývají přídavkem mravenčanu (některé skupiny přidávají pevný HCOONa, jiné NaOH do roztoku kyseliny, a není tak zcela zřejmé, kolik volné HCOOH v reakčním médiu zbývá).

3.4 Metody generování těkavých specií

Obecně lze metody VSG rozdělit dle používaného uspořádání systému na dávkové a průtokové. Další rozdělení může být podle toho, zda jsou generované specie vedeny přímo k atomizaci (přímý přenos) nebo jsou vedeny do kolekčního zařízení, kde dochází k prekoncentraci, a teprve poté jsou uvolněny do atomizátoru.⁸² Dále bude pojednáno o jednotlivých přístupech se zaměřením na P-VSG.

3.4.1 Dávkové uspořádání

V dávkovém uspořádání (obrázek 6) je celý objem vzorku umístěn do generátoru, který zde slouží zároveň jako separátor. Vzorek je následně vystaven UV záření, čímž dojde ke generování těkavých specií, které jsou unášeny proudem nosného plynu do atomizátoru.^{75, 82}



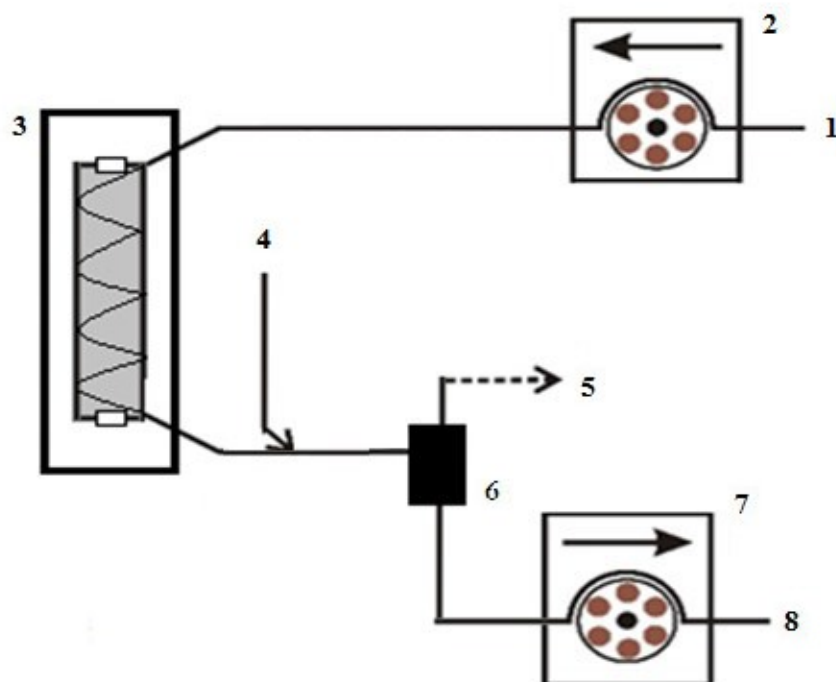
Obrázek 6 – schéma dávkového generátoru (převzato z citace 75)
1 – nosný plyn, 2 – UV výbojka, 3 – výstup k atomizátoru, 4 – kapalný vzorek

3.4.2 Průtokové uspořádání

Průtokové metody P-VSG dále dělíme na metody kontinuální průtokové analýzy (CFA) a na metody průtokové injekční analýzy (FIA).⁸²

3.4.2.1 Kontinuální průtoková analýza

Při uspořádání CFA (obrázek 7) protéká konstantní tok vzorku či slepého pokusu skrz/kolem UV výbojky, čímž dochází k rozpadu reakčního media a tvorbě těkavých specií. Za UV výbojkou je připojen proud nosného plynu, který vhání směs těkavých specií a reakčního média do separátoru fází, kde dochází k jejich oddělení. Těkavé specie v plynné fázi pokračují do atomizátoru a kapalná fáze je vedena do odpadu.⁸²

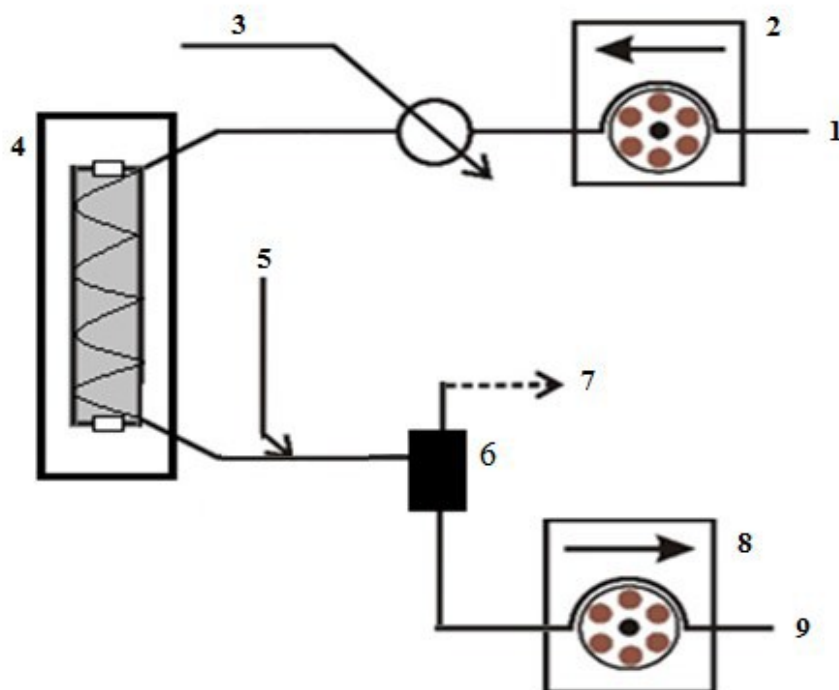


Obrázek 7 – schéma CFA (převzato z citace 90)

1 – vzorek/slepý pokus, 2 – peristaltické čerpadlo, 3- UV výbojka, 4 – nosný plyn,
5 – výstup k atomizátoru, 6 – separátor fází, 7 – peristaltické čerpadlo, 8 – odpad

3.4.2.2 Průtoková injekční analýza

V uspořádání FIA (obrázek 8) je systém generování velmi podobný uspořádání CFA pouze s jedním rozdílem - konstantní tok vzorku je zde nahrazen konstantním tokem nosiče (reakčního média), do kterého je pomocí šesticestného dávkovacího ventilu injektován definovaný objem vzorku (v reakčním médiu), který je následně unášen proudem nosiče dále do systému.⁸³



Obrázek 8 – Schéma FIA (převzato z citace 90)

1 – nosič, 2 – peristaltické čerpadlo, 3 – vzorek, 4 – UV výbojka, 5 – nosný plyn,
6 – separátor fází, 7 – výstup k atomizátoru, 8 – peristaltické čerpadlo, 9 – odpad

3.4.3 Kolekční uspořádání

V kolekčním uspořádání jsou vygenerované těkavé specie vedeny do kolekčního zařízení, kde dochází k jejich zachytu a prekoncentraci. Poté, co skončí generování a tím i prekoncentrační krok, dochází k rychlému uvolnění všech nachytaných specií a jejich transportu do atomizátoru. Nejpoužívanějším způsobem je kolekce in-situ v grafitové kyvetě pro ETA-AAS.⁸²

3.5 Atomizace těkavých specií

Atomizace je děj, při kterém v atomizátoru dochází k přeměně analytu (zde těkavá specie) na volné atomy. Nejvíce používaný atomizátor pro VSG-AAS je atomizátor křemenný (QTA). Další atomizátory používané v kombinaci s VSG-AAS jsou grafitový atomizátor (GF), difúzní plamen (DF) a dielektrický bariérový výboj (DBD).

3.5.1 Difúzní plamen

Difúzní plamen je tvořen vertikální trubicí z křemenného či borosilikátového skla, do které je přiváděna těkavá specie unášena nosným plynem a také vodík, který zde funguje jako palivo. Pro DF je typické nehomogenní rozložení teplot plamene, které se pohybují mezi 150 °C a 1300 °C - nejvyšší teplota je na okrajích plamene, kde dochází k reakci s kyslíkem, a směrem k ústí trubice teplota klesá.⁸⁴

Atomizace těkavých specií v DF je způsobena reakcí s vodíkovými radikály, které vznikají hořením vodíku s kyslíkem ze vzduchu. DF se kromě VSG-AAS používá především ve spojení s VSG-AFS, u kterého se jedná o nejpoužívanější způsob atomizace.^{84, 85}

Tato metoda atomizace je velmi robustní, jednoduchá a má nízké provozní i pořizovací náklady. Největší nevýhodou DF je nízká citlivost ve spojení s AAS, která je dána krátkou dobou setrvání atomů analytu v pozorovaném objemu DF. Parametry ovlivňující citlivost DF jsou především průtoky a složení plynů jdoucích do atomizátoru a také pozorovací výška (OH), která je definována jako vzdálenost spodního okraje optického paprsku od ústí vertikální trubice (obrázek 14 na str. 35).⁸⁴

3.5.2 Křemenný atomizátor

Křemenný atomizátor je trubice ve tvaru písmene T z křemenného skla. Optické rameno je v ose s optickou dráhou paprsku a prostředním přívodním ramenem jsou do atomizátoru transportovány těkavé specie.⁸⁴

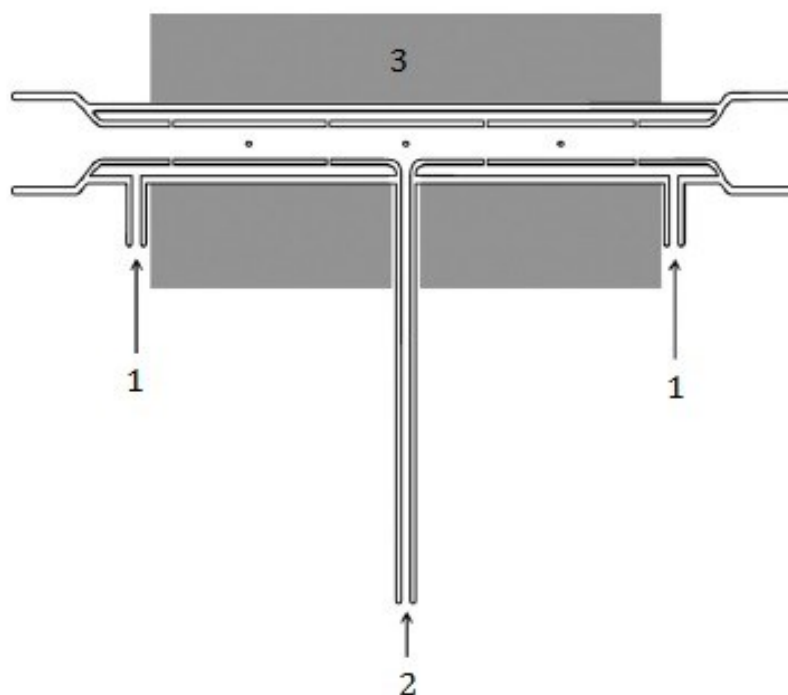
Existují tři rozdílné druhy QTA – plamínek v křemenné trubicí (FIT), externě vyhříváný křemenný atomizátor (EHQTA) a multiatomizátor.

Atomizátor typu FIT je nevyhříváná křemenná T-trubice, do které se přívodním ramenem zavádí kapilárou kyslík. V ústí do optického ramene tak hoří téměř neviditelný plamen o teplotě okolo 2800 °C. Kvůli malé velikosti plamínku se však teplota ve zbytku atomizátoru pohybuje pod teplotou 100 °C. Princip atomizace je obdobný jako u DF.⁸⁴

V případě EHQTA je optické rameno atomizátoru vyhříváné buď elektrickým odporovým vyhříváním, případně plamenem acetylén-vzduch. Optické rameno EHQTA je díky tomu vyhřáto na teplotu obvykle od 700 °C do 1100 °C. Atomizace vzorku zde probíhá opět díky vodíkovým radikálům vznikající z reakce vodíku (z rozkladu NaBH_4) s kyslíkem (v aparatuře se nachází ve stopovém množství převážně jako nečistota). EHQTA je nejčastěji používaným atomizátorem pro VSG-AAS a mezi jeho jediné

nedostatky patří nižší odolnost vůči interferencím a nižší lineární dynamický rozsah kalibračních závislostí.⁸⁴

Tyto dva atomizátory v sobě kombinuje tzv. multiatomizátor (obrázek 9), který má za cíl zmírnit některé nedostatky obou již zmíněných druhů QTA. Hlavním konstrukčním rozdílem oproti EHQTA je dvojitá stěna optického ramene s tím, že vnitřní stěna má po celé své délce otvory umožňující vhánět do atomizátoru kyslík (či vzduch). Díky tomuto zdroji kyslíku dochází ke tvorbě vodíkových radikálů po celé délce optického ramene, a tím i k delší době setrvání analytu ve formě volných atomů podél optické dráhy stoje. Výsledkem je lepší lineární dynamický rozsah kalibračních závislostí a lepší odolnost vůči interferencím.⁸⁶



Obrázek 9 – schéma multiatomizátoru (převzato z citace 86)

1 – přívod kyslíku (či vzduchu), 2 – přívod plynné fáze z generátoru, 3 – vyhřívaná část atomizátoru

3.5.3 Grafitový atomizátor

Grafitový atomizátor je kyveta vyrobená z vodivého materiálu (nejčastěji grafit a pyrolytický grafit), která se zahřívá průchodem elektrického proudu (GF se chová jako elektrický odpor) na teploty vyšší než 2000 °C.⁸⁷

Ve spojení s VSG-AAS se může použít GF dvojím způsobem – k online atomizaci a k in-situ kolekci. Při metodě online atomizace je těkavá specie zaváděna do GF vyhřátého na atomizační teplotu, kde dochází k jeho atomizaci. Oproti QTA má tato metoda nižší citlivost ale daleko větší odolnost vůči interferencím. Při metodě in-situ kolekce jsou těkavé specie zaváděny do atomizátoru vyhřátého na teploty 200 °C až 600 °C, kde dochází k jejich rozkladu a zachycení. Následným rychlým zahřátím atomizátoru na teplotu přes 2000 °C dochází k atomizaci zachycené těkavé specie.⁸⁴

3.5.4 Dielektrický bariérový výboj

Tento atomizátor se skládá ze dvou elektrod, které jsou od sebe odděleny dielektrikem (v případě DBD nejčastěji sklo). Při měření je na elektrody vloženo vysoké napětí, což vede k vytvoření netermálního plazmatu, ve kterém se vytvářejí elektrony o vysoké kinetické rychlosti. Tyto elektrony se srážejí s molekulami plynu v okolí a vytváří tak radikály a ionty, které atomizují těkavé specie. Hlavní výhody oproti EHQA jsou nízká spotřeba energie, nízká teplota atomizátoru a relativní jednoduchost.^{88, 89}

3.6 Interference

Interference ovlivňující měření při VSG-AAS dělíme dle principu jejich vlivu na interference spektrální a interference nespektrální, které dále dělíme na interference v kapalně a plynné fázi.⁸⁴

Spektrální interference jsou při VSG-AAS v důsledku oddělení vzorku od matrice potlačené a případné interference molekulární povahy lze jednoduše kompenzovat pomocí metod korekce pozadí.⁸⁴ U přístroje ContrAA 300 je navíc velkou výhodou možnost pozorovat spektrální okolí analytické čáry měřeného prvku a tím i případné interference identifikovat.

Nespektrální interference v kapalně fázi jsou jevy, které snižují frakci analytu přecházejícího do plynné fáze. Tyto interference jsou způsobeny složkami matrice, které ovlivňují samotný proces VSG. Jedná se především o rozpuštěné anorganické látky (soli, přechodné kovy), organické látky a látky s oxidačními vlastnostmi. Vzhledem k možnému množství a podstatě interferencí je jejich vliv velmi těžké potlačit, avšak existují postupy, které je alespoň částečně eliminují – ředění vzorku, úprava podmínek generování, použití metody standardního přídatku či použití maskovacích činidel.⁸²

Nespektrální interference v plynné fázi jsou jevy, které snižují frakci analytu, který je atomizován. Vznikají především v případech, kdy vzorek obsahuje další prvky generující těkavé specíe, které při atomizaci reagují se vznikajícími vodíkovými radikály namísto analytu, a tím snižují množství atomizovaného analytu. Tyto interference mohou také vznikat v případě, že vzorek obsahuje jiné těkavé sloučeniny, které mohou následně ovlivňovat atomizaci, anebo také v případě, kdy při VSG vznikají kapičky aerosolu, které také mohou ovlivňovat atomizaci. Potlačení těchto interferencí je možné změnou podmínek generování či atomizace, použitím maskovacích činidel či chlazením separátoru fází.⁸²

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

98% HCOOH (p.a., Lachner, ČR), 99% HCOONa (BioUltra, Sigma-Aldrich, USA), NaOH (p.a., Lach-Ner, ČR), 25% NH₄OH (p.a., Sigma-Aldrich, USA), 1000 mg dm⁻³ standard Co, Fe, Cu a Ni (BDH, Velká Británie), 37% HCl (p.a., Sigma-Aldrich, USA), 65% HNO₃ (p.p., Honeywell, USA), deionizovaná voda ULTRAPUR (<0,2 μS cm⁻¹, WATREX, ČR), argon (99,996 %, SIAD, ČR), vodík (99,95 %, SIAD, ČR).

4.1.1 Příprava reagensů

Nosič byl připraven smícháním příslušného objemu HCOOH s deionizovanou vodou (DIW). V experimentech využívajících směs nosiče obsahující HCOOH a mravenčan byla navážka NaOH či NH₄OH rozpuštěna v příslušném objemu HCOOH a DIW (navýšeném o látkové množství přidaného hydroxidu) v odměrné baňce a po vychladnutí doplněna po rysku. Nosič obsahující pouze roztok mravenčanu byl připraven rozpuštěním příslušné navážky HCOONa v DIW.

Vzorek byl připraven ředěním zásobního roztoku 1000 mg dm⁻³ standardu kobaltu do odměrných baněk roztokem nosiče.

4.2 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením a kontinuálním zdrojem záření ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Německo), nízkotlaká 19W Hg výbojka s vnitřním reakčním kanálkem (Beijing Titan Instruments Co. Ltd., Čína), pH-metr Seven Easy s elektrodou InLab®413 (Mettler Toledo, Švýcarsko), detektor oxidu uhelnatého Cordes CC-4000 (Německo)

4.3 Použitá aparatura

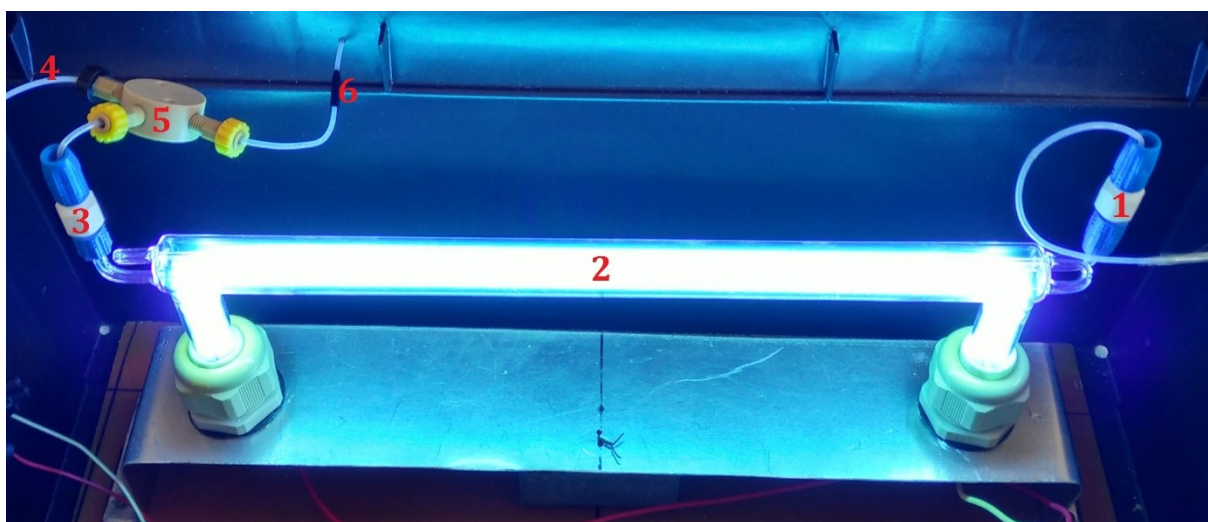
Dvanáctiválcová peristaltická čerpadla Reglo Digital (ISMATEC, Švýcarsko) se 4mi kanály; teflonové hadičky (Vici Jour, Švýcarsko) vnitřních průměrů (i.d.) 1 mm pro kapaliny a 2,4 mm pro plynnou fázi. Tygonové čerpací hadičky (ISMATEC, Švýcarsko) použity ve spojení s peristaltickým čerpadlem měly i.d. 0,89 mm pro čerpání nosiče a i.d. 1,15 mm pro odtah odpadu. Šesticestný dávkovací ventil V-451 (IDEX Health and Science,

USA) byl opatřen dávkovací smyčkou o objemu $0,50 \text{ cm}^3$, která byla vyrobena z teflonové hadičky o i.d. 1 mm.

Regulátor hmotnostního průtoku pro vodík byl použit model FMA-2618A (Omega Engineering inc., USA) s rozsahem od 2 do $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, pro argon byl použit regulátor hmotnostního průtoku model 32907-61 (Cole-Parmer, USA) s rozsahem od 2 do $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. V experimentech vyžadujících druhý regulátor hmotnostního průtoku pro argon byl použit model FMA-A2404 (Omega Engineering inc., USA) s rozsahem od 2 do $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.3.1 Generátor těkavých specií

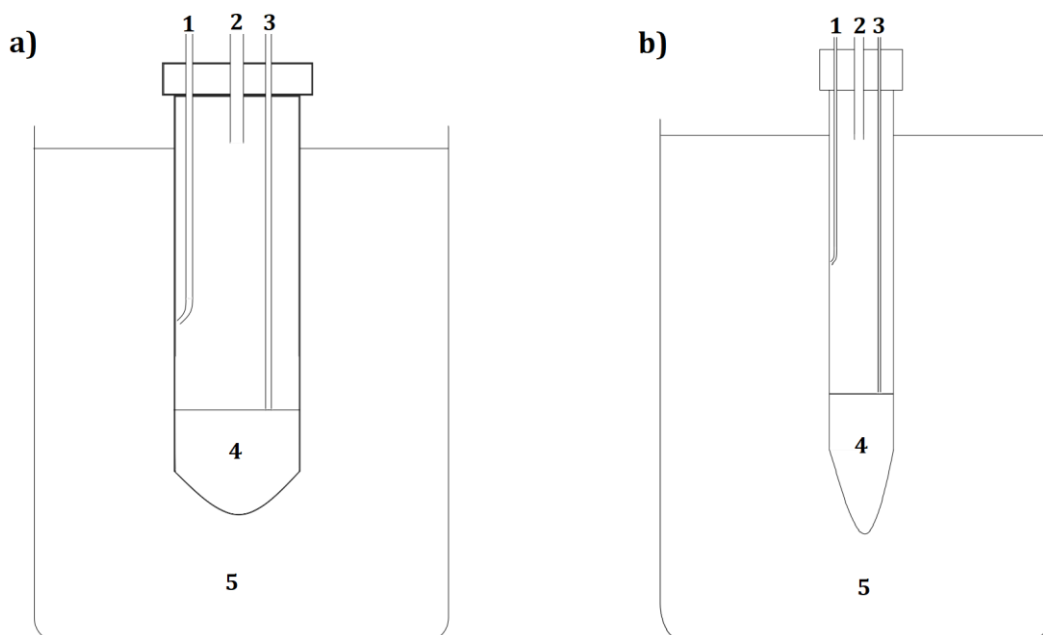
Systém pro P-VSG kobaltu vycházel z diplomové práce J. Šoukala⁹⁰ z roku 2017 a je znázorněn na obrázku 8 (str. 27). Ze zásobní láhve je nosič přiváděn pomocí peristaltického čerpadla s tygonovou hadičkou k šesticestnému dávkovacímu ventilu, kterým byl vzorek ($0,50 \text{ cm}^3$) nadávkován do proudu nosiče. Nosič se vzorkem dále pokračoval do UV výbojky s vnitřním kanálkem (vnitřní objem $0,75 \text{ cm}^3$), která byla umístěna v černé krabici, aby chránila obsluhu před UV zářením (obrázek 10). Za UV výbojkou byl pomocí spojky připojen nosný plyn argon, který unášel směs těkavých specií a kapalně fáze do separátoru fází.



Obrázek 10 – UV výbojka s vnitřním kanálkem
1 – vstup nosiče se vzorkem do UV výbojky, 2 – UV výbojka, 3 – výstup z UV výbojky,
4 – nosný plyn argon, 5 – T-spojka, 6 – do separátoru fází

4.3.2 Separátor fází

Jako separátor fází byla použita upravená 50 cm³ (a) či 15 cm³ (b) polypropylenová centrifugační zkumavka (obrázek 11). Víčko zkumavky utěsněné ve zhotoveném polymethylmethakrylátovém tělu bylo opatřeno třemi přívody, pokud není uvedeno jinak. Směs kapalné fáze a těkavé specíe byla rozprášena proudem argonu na stěnu zkumavky v přibližně polovině výšky separátoru. V separátoru byl udržován konstantní objem kapalné fáze 10 cm³ (3 cm³ v případě menšího separátoru) pomocí hadičky odpadu. Uvolněná těkavá specíe byla unášena proudem argonu do atomizátoru a kapalná fáze byla odčerpávána peristaltickým čerpadlem do odpadu. Separátor fází byl po celou dobu měření ponořen do chladicí lázně (led + voda), aby se omezil transport kapiček aerosolu a par kyseliny mravenčí do atomizátoru.



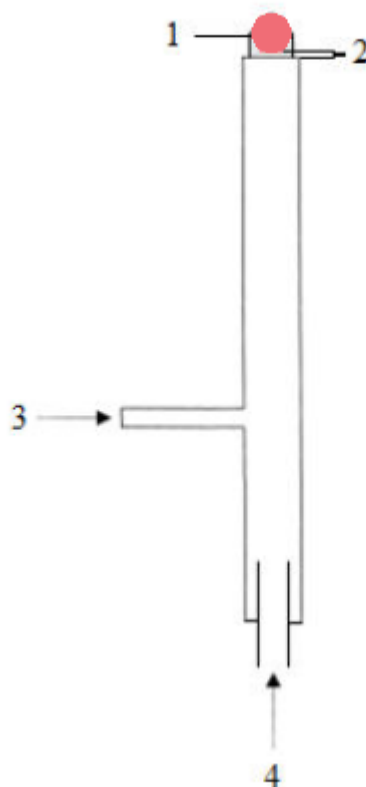
Obrázek 11 – schéma použitých separátorů fází

- 1 – vstup nosiče se vzorkem unášeného proudem argonu,
2 – výstup ze separátoru do atomizátoru, 3 – odtah kapalné fáze do odpadu,
4 – kapalná fáze, 5 – chladicí lázeň (led + voda)

4.3.3 Atomizátor těkavých specií

Byl použit DF znázorněný na obrázku 12, který se skládal z křemenné trubice (i.d. 6 mm, o.d. 8,7 mm) s postranním přívodním ramenem. Těkavé specíe kobaltu unášené nosným plynem (argon) byly přiváděny do trubice tímto postranním ramenem, zatímco zespodu byl přiváděn plamenový plyn H₂.

Pozice trubice byla nastavena tak, že střed paprsku ze spektrometru procházel vertikální osou této trubice a spodní okraj paprsku se nacházel v určité vzdálenosti nad ústím trubice. Tato vzdálenost byla definována jako pozorovací výška (OH).



Obrázek 12 – schéma DF

1 – paprsek, 2 – pozorovací výška (OH), 3 – přívod nosného plynu s těkavými speciemi,
4 – přívod plamenového plynu H_2

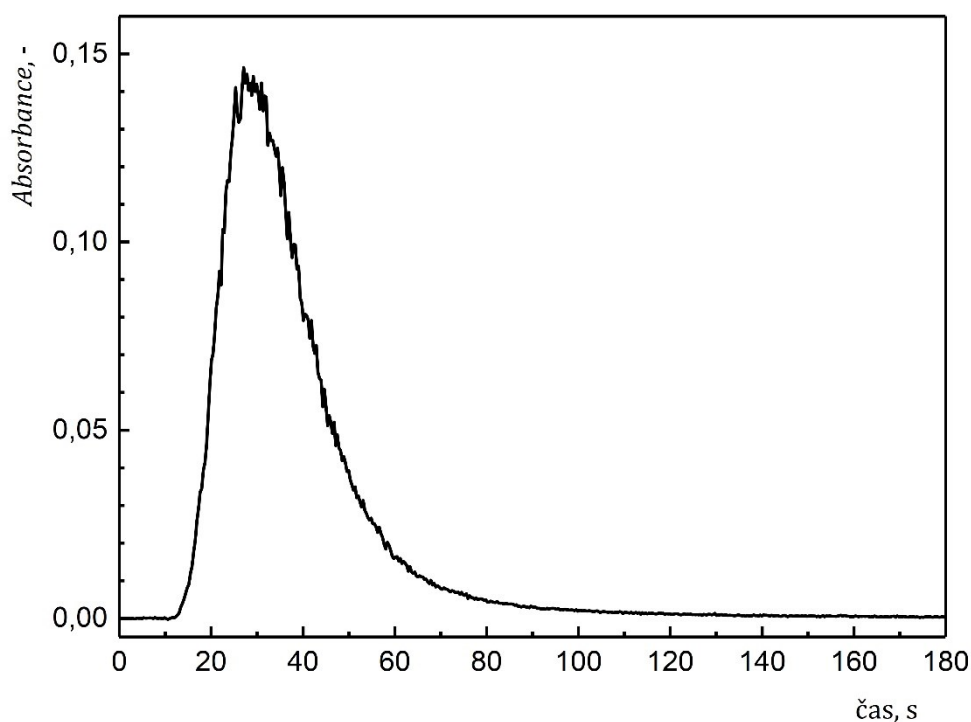
4.4 Popis měření

Po inicializaci AAS spektrometru byla každý den nastavena optimální pozorovací výška DF. Pak byl puštěn argon do generátoru a vodík do DF. Následně byla uvedena do provozu obě peristaltická čerpadla, která začala čerpat nosič do a z generátoru, a nakonec UV výbojka. Následně byl zapálen DF. Celý systém se nechal přibližně 10 minut ustálit, aby došlo k jeho propláchnutí, ustálení hladiny kapalně fáze v separátoru fází a zahřátí a ustálení záře UV výbojky. Před začátkem měření se v softwaru AAS spektrometru (ASpect CS 2.1.2.0) nastavila metoda pro měření kobaltu, podmínky této metody jsou zobrazeny v tabulce 1.

Tabulka 1 – použité parametry AAS pro P-VSG kobaltu

Vlnová délka nm	Žhavicí proud Xe výbojky A	Doba záznamu s	Spektrální rozsah (celkový počet pixelů)	Korekce pozadí
240,725	13	180	200	IBC

Samotné měření začalo propláchnutím a naplněním dávkovací smyčky vzorkem injekční stříkačkou. V softwaru bylo spuštěno měření a po automatickém nastavení základní linie (přibližně 10 s) byl nadávkován vzorek. Ukončení záznamu proběhlo automaticky softwarem po uběhnutí doby záznamu nastavené v metodě. Ukázkový záznam je znázorněn na obrázku 13.



Obrázek 13 – ukázkový záznam měření (součet 3 pixelů)

$c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \% (\text{v/v})$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

4.5 Zpracování naměřených dat

4.5.1 Zpracování signálu a software

Data ze spektrometru (ve formátu 200 pixelů x 512 hodnot) byla po ukončení měření automaticky exportována do CSV souboru a uložena do počítače. Pokud není uvedeno jinak, z tohoto souboru byly zkopírovány hodnoty pro 3 pixely (centrální pixel 101 a pixely 100 a 102) do programu Microsoft® Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA), ve kterém se ručně nastavila základní linie pro každý pixel zvlášť jakožto průměr všech bodů před píkem (0 až 10 s) a za píkem (135 až 180 s). Vypočítané hodnoty ploch a výšek píků se následně sečetly a tyto hodnoty byly použity dále pro vyhodnocení výsledků.

4.5.2 Statistické vyhodnocení výsledků

Výsledky měření v této práci jsou uváděny ve formátu medián $\bar{x} \pm$ směrodatná odchylka. Tyto hodnoty jsou vždy vztaženy k nejvyššímu bodu dané závislosti a jsou tedy uváděny v procentech, pokud není uvedeno jinak. U grafů je znázorněný bod rovný \bar{x} a chybové úsečky vyjadřují směrodatnou odchylku. V případě, kdy bylo potřeba porovnat závislosti z více dnů, byly každý den měřeny i referenční hodnoty signálu s využitím referenčních podmínek generování (5% HCOOH + 1 mol dm⁻³ HCOONa), vůči kterým byly následné naměřené hodnoty vztaženy. Při měření interferencí anorganických kyselin a přechodných kovů odpovídá hodnota 100 % v grafech měření bez přídavku zkoumaného interferentu. Jednotlivé závislosti v této práci jsou vyhodnoceny s použitím plochy píku vypočtené z 3 pixelů. Trendy závislostí vyhodnocené pomocí výšek píků byly podobné.

5. Výsledky a diskuze

5.1 Studium parametrů ovlivňující transport a atomizaci těkavé specíe

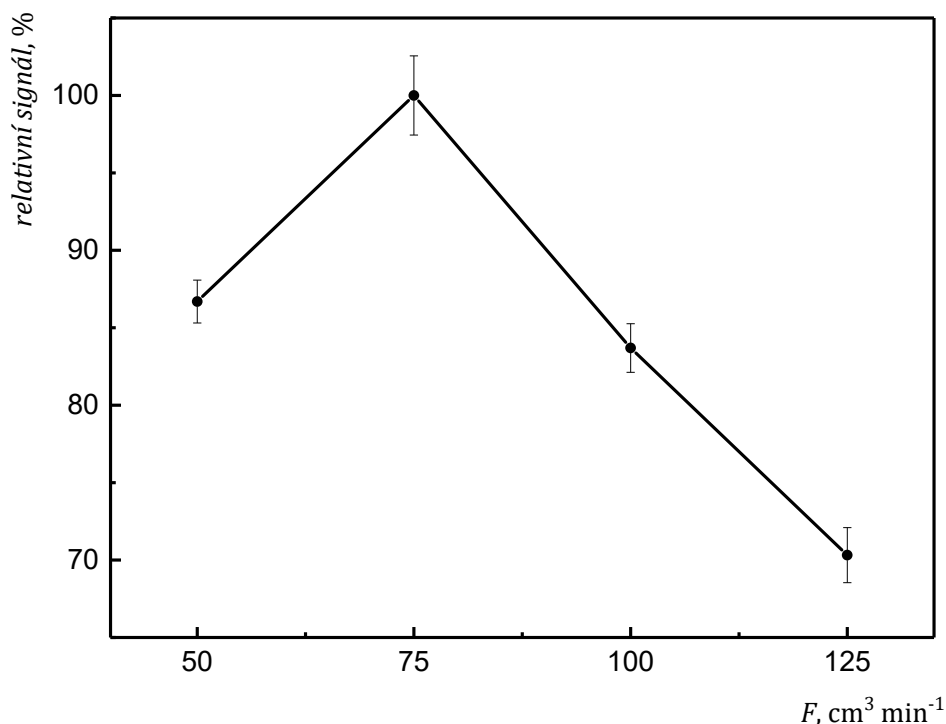
V této části byly zkoumány parametry ovlivňující atomizaci těkavé specíe v DF, parametry ovlivňující transport těkavé specíe do a ze separátoru fází a také parametry ovlivňující uvolňování těkavé specíe z kapalné fáze. Jmenovitě se jedná o vliv celkového průtoků argonu (jakožto nosného plynu) a vodíku (jakožto palivového plynu) a optimalizace OH. Následně byl zkoumán vliv probublávání separátoru fází argonem a také vliv argonu přidávaného za UV výbojku na transport těkavé specíe do atomizátoru. V neposlední řadě bylo provedeno porovnání vlivu různých separátorů fází na uvolnění těkavých specií. Až na výjimky byl během těchto experimentů využit separátor fází o vnitřním objemu 50 cm³. Výchozí podmínky generování pro tyto optimalizace byly převzaty z práce de Jesus a kol.:⁸¹ $c(\text{HCOOH}) = 50\%$ (v/v) úprava na pH ≈ 3 pomocí NaOH (výsledná koncentrace $c(\text{HCOOH}) \approx 35\%$ (v/v); $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$).

5.1.1 Vliv celkového průtoku argonu

Na obrázku 14 je zobrazena závislost plochy píku na průtoku argonu přidávaném v uspořádání, kdy byl argon přidáván pouze za UV výbojku. Z této závislosti je patrné maximum při průtoku argonu 75 cm³ min⁻¹.

Při vyšších průtocích signál klesal, což může být způsobeno několika faktory: kratší dobou setrvání volných atomů analytu v optické dráze přístroje a větším naředěním volných atomů analytu v DF, anebo může vyšší průtok argonu ovlivňovat samotnou účinnost atomizace v DF (např. nedostatečná tvorba vodíkových radikálů potřebných pro atomizaci).⁸⁴ Současně může argon přidávaný za UV výbojku ovlivňovat účinnost uvolnění těkavé specíe z kapalné fáze a účinnost transportu do atomizátoru, čemuž by nasvědčoval pokles signálu při nižších průtocích argonu.

V neposlední řadě je nutné vzít v potaz to, že změnou celkového průtoků plynů může docházet k posunu optima pozorovací výšky (OH) v plamenu.



Obrázek 14 – závislost signálu na průtoku nosného plynu argonu

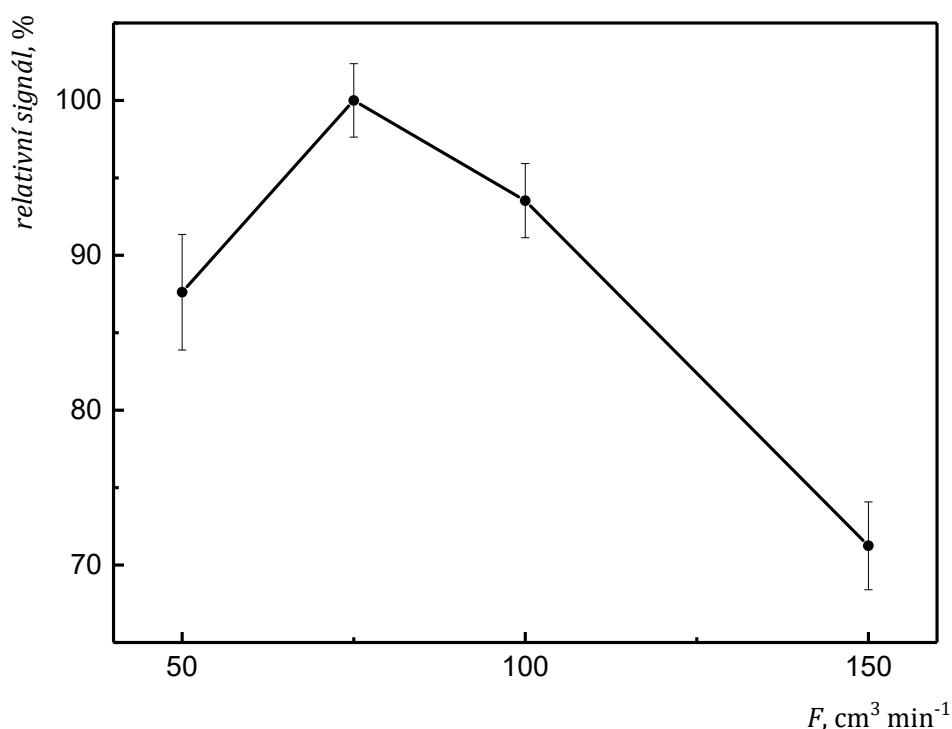
$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$;

nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$

5.1.2 Optimalizace průtoku vodíku

Vodík v DF funguje jako palivo pro plamen, ale jeho průtok také ovlivňuje množství vodíkových radikálů, které atomizují analyt. Na obrázku 15 je zobrazena závislost plochy píku na průtoku vodíku do DF. Z grafu je patrné maximum pro průtok $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Pokles signálu při vyšších průtocích je pravděpodobně opět způsoben naředěním volných atomů analytu v optické dráze přístroje. Naopak při nižších průtocích je tento pokles pravděpodobně způsoben nižší koncentrací vodíkových radikálů. Opět nelze vyloučit ani vliv posunu optima OH.



Obrázek 15 – závislost signálu na průtoku vodíku do plamene

$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$;

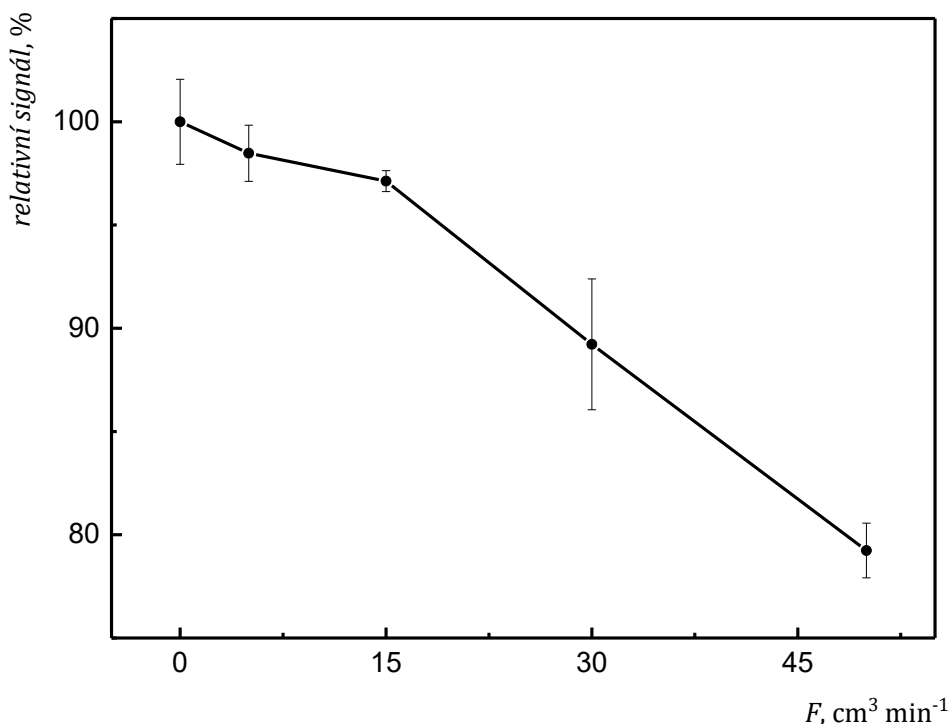
nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$

5.1.3 Vliv probublávání separátoru fází argonem na signál

Při tomto experimentu byl použit separátor fází s fritou místo dna, kudy byl do separátoru vháněn druhý proud argonu ($F_{\text{separátor}}$), který probublával kapalnou fázi v separátoru fází. Celkový proud argonu ($F_{\text{celk.}}$) použitý v tomto uspořádání byl $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ a jednalo se o součet $F_{\text{generátor}}$ (dopočet do $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) a $F_{\text{separátor}}$ (0 až $50 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$). Při měření s $F_{\text{separátor}} = 0 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ byl použit separátor bez frity, aby se zamezilo úniku kapaliny skrz fritu. Jelikož byl celkový průtok plynů do DF konstantní, lze vyloučit změny v citlivosti pozorované v oddílech 5.1.1 a 5.1.2 a skutečný vliv na zvýšení účinnosti uvolnění těkavé specíe z kapalně fáze je dán pouze vlastním procesem probublávání.

Vliv probublávání separátoru argonem je zobrazen na obrázku 16. Z grafu je zřejmé, že probublávání separátoru fází argonem na signál nemá závažnější vliv do průtoku $15 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, avšak pro vyšší průtoky již byl vliv významný (postupný pokles až o 20 %). Spekulovat můžeme o tvorbě většího množství kapiček aerosolu či o uvolňování

většího množství par kyseliny mravenčí, které jsou následně unášeny proudem argonu do DF, kde mohou ovlivňovat proces atomizace. Fakticky ale výsledek v obrázku 17 napovídá tomu, že probublávání kapalně fáze nepomáhá k uvolnění těkavé specíe z kapalně fáze. Logicky je tak těkavá specíe uvolněna z kapalně fáze již v UV výbojce, ve které můžeme vidět tvořící se bublinky plynně fáze v reakčním kanálku. Proto nebylo uspořádání s fritou dále využíváno.



Obrázek 16 – závislost signálu na $F_{\text{separátor}}$

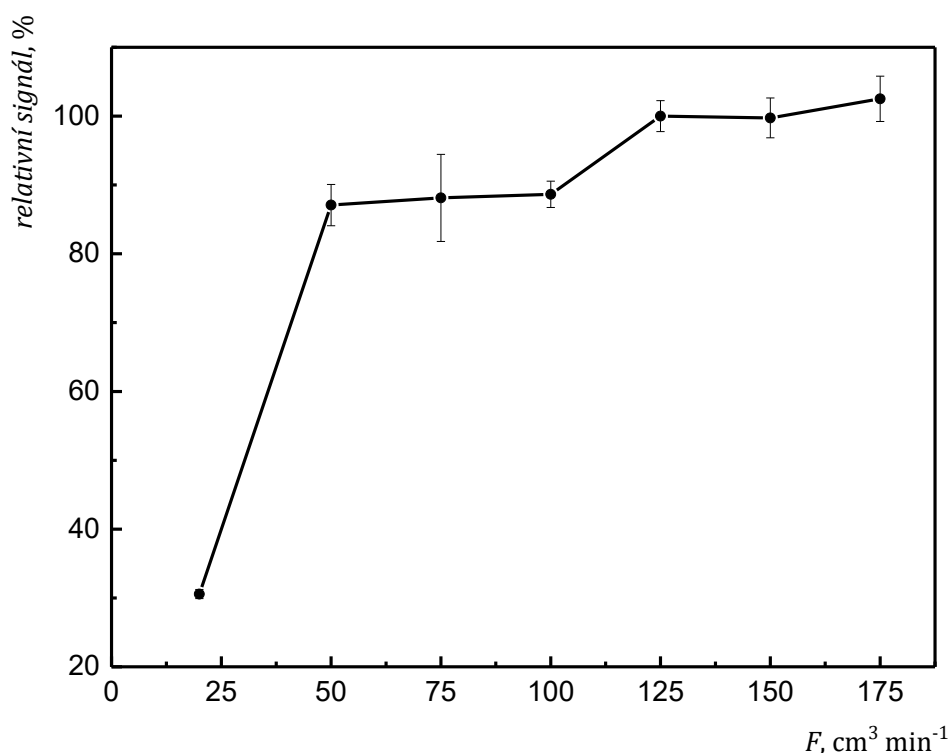
$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F_{\text{celk.}}(\text{Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$
 nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$

5.1.4 Vliv nosného argonu na uvolnění a transport těkavých specií

Jelikož změny celkového průtoku argonu významně ovlivňovaly proces atomizace v DF z důvodů uvedených v oddílech 5.1.1 i 5.1.2, bylo nutné pro studium vlivu průtoku argonu ($F_{\text{generátor}}$) přidávaného za UV výbojku na samotný proces generování a transport těkavé specíe držet konstantní tok plynu do DF. V tomto experimentu byl tedy držen celkový průtok argonu ($F_{\text{celk.}}$) $175 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, čehož bylo docíleno přidáním druhého proudu argonu těsně před vstup do atomizátoru ($F_{\text{atomizátor}}$). Celkový průtok argonu byl tedy roven součtu $F_{\text{generátor}}$ (20 až $175 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) a $F_{\text{atomizátor}}$ (dopočet do $175 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$).

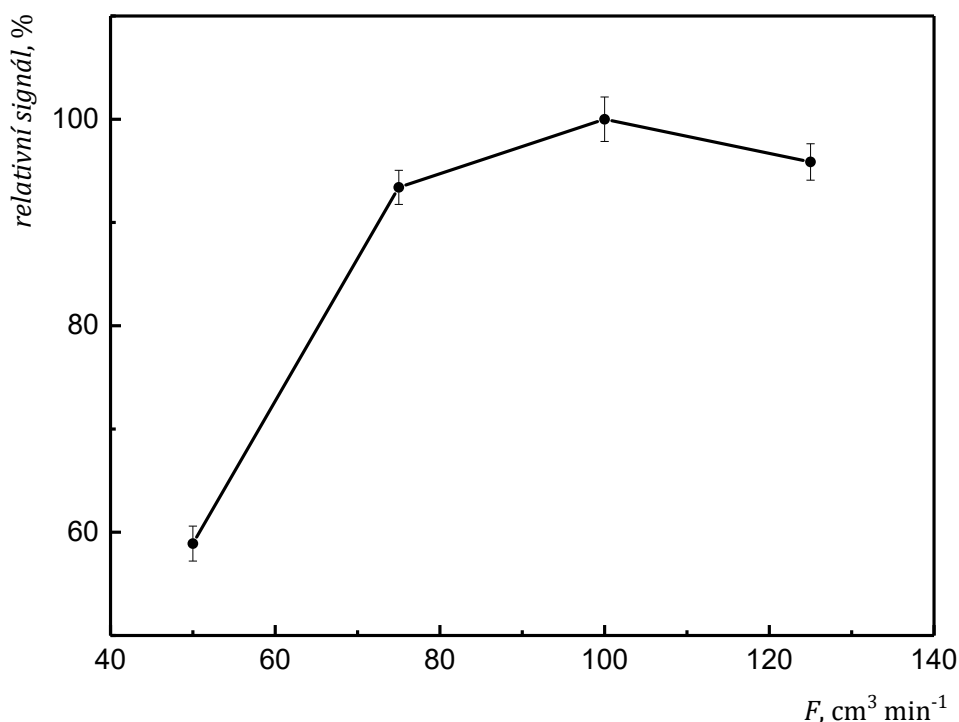
Vliv přidávaného argonu za UV výbojku na signál je zobrazen na obrázku 17. Z grafu je patrné, že vliv na uvolnění a transport těkavé specíe je značný, což je vidět především u měření s průtokem $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, kdy signál dosahuje pouze cca třetinové hodnoty oproti maximu. Při vyšších průtocích není vliv již tak výrazný, a proto byl zvolen pro další měření průtok nosného argonu přidávaný za UV výbojku rovný $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Následně byl s touto hodnotou přeměřen vliv průtoku vodíku do DF na signál (obrázek 18), ze kterého je patrné že se optimum posunulo na hodnotu $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Obrázek 17 – závislost signálu na $F_{\text{generátor}}$

$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F_{\text{celk. (Ar)}} = 175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$;
 nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



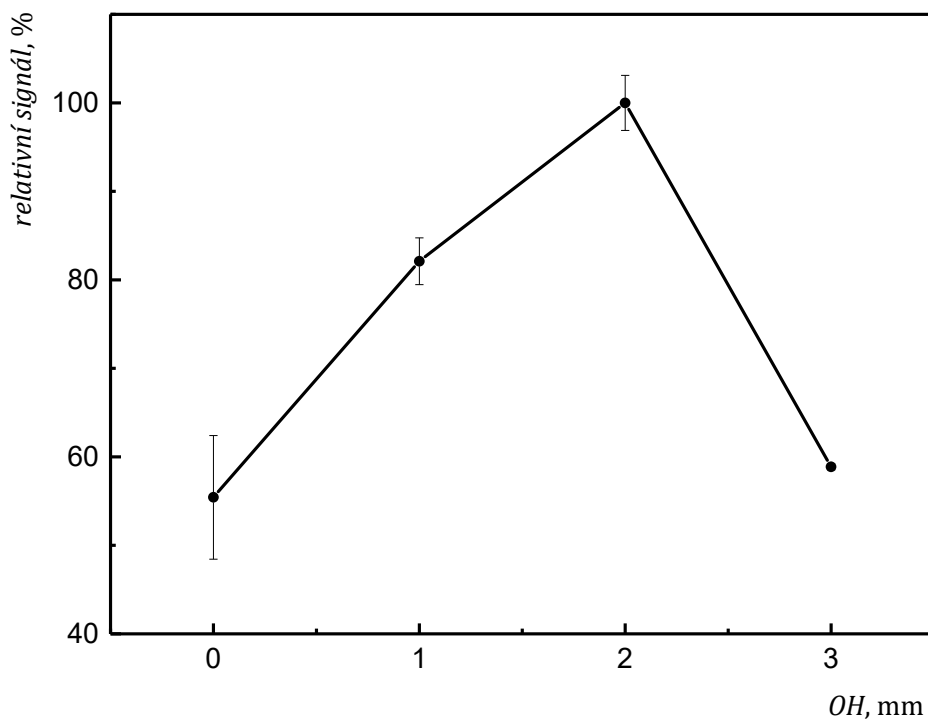
Obrázek 18 - závislost signálu na průtoku vodíku

$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$;

nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$

5.1.5 Pozorovací výška

První optimalizace OH byla provedena po optimalizaci průtoků celkového průtoku argonu a vodíku (argon i vodík $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) zmíněné v oddílech 5.1.1 a 5.1.2, kdy vycházela optimální hodnota OH 1 mm. Při vybraných optimálních průtocích plynů (argon i vodík $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, bez použití dalšího proudu argonu těsně před vstup do atomizátoru) byla tato závislost přeměřena, což je vyobrazeno na obrázku 19. Z tohoto grafu je patrné ostré maximum pro OH 2 mm. Jelikož přístroj ContrAA 300 neumožňuje jemnější vertikální posun atomizátoru, během následujících experimentů bylo každý den maximum OH laděno manuálně jemným posunem vertikální trubice DF v držáku. Obvykle bylo dosahováno maxima citlivosti mezi hodnotami OH 1 a 2 mm.



Obrázek 19 - závislost signálu na OH

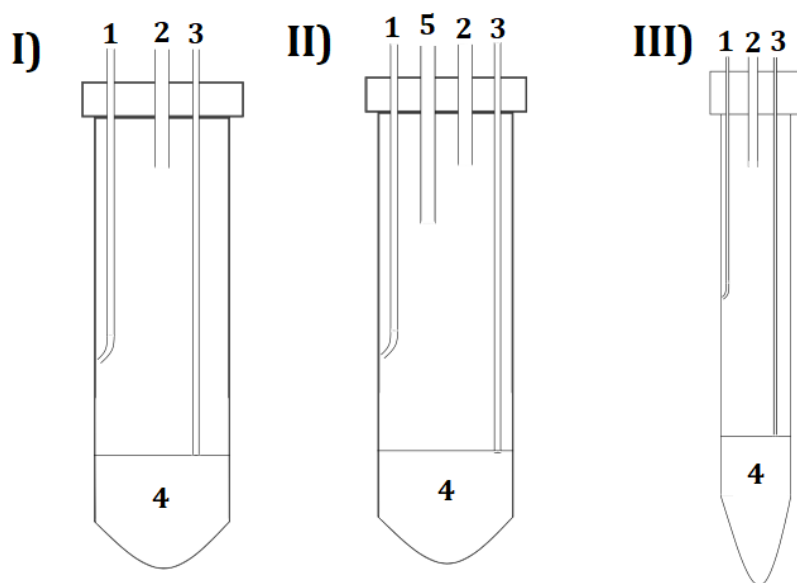
$c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 nosič: $c(\text{HCOOH}) \approx 35 \text{ \% (v/v)}$, $c(\text{HCOONa}) \approx 4 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

5.1.6 Porovnání různých druhů separátorů

V tomto experimentu bylo porovnáno několik separátorů fází a zapojení nosného plynu (obrázek 20). Do separátoru fází I o objemu 50 cm^3 bylo přiváděno nosné médium unášené argonem, který byl přidáván pomocí spojky do proudu nosiče za ústí UV výbojky (obrázek 10). Separátor fází II o stejném vnitřním objemu byl opatřen speciálním (čvrtým) otvorem, kterým byl argon zaváděn až přímo do jeho vnitřního prostoru. Nedocházelo tak k mísení argonu a nosiče před separátorem fází. A v neposlední řadě separátor III, který byl obdobný jako separátor I, ale s vnitřním objemem 15 cm^3 .

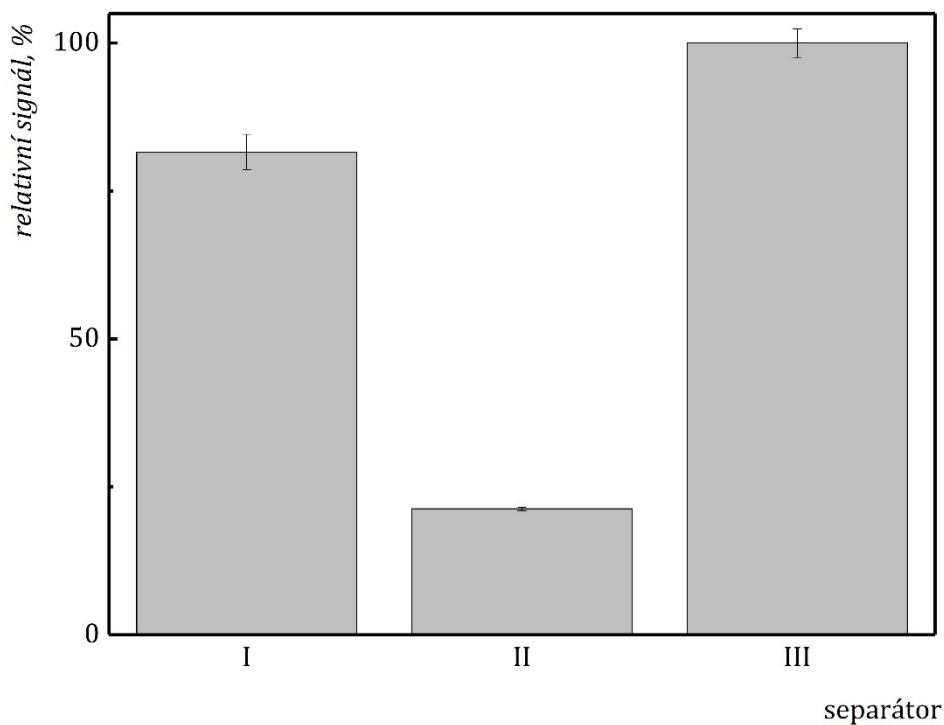
Výsledky měření jsou znázorněny na obrázku 21. Nejvyšší signál byl pozorován při použití separátoru s menším vnitřním objemem (15 cm^3) a s nižším objemem kapalné fáze (3 cm^3). Změněním vnitřního objemu separátoru se zřejmě minimalizují ztráty těkavé specíe (nepříliš stabilní) na stěnách separátoru. Kratší doba setrvání plynné fáze v separátoru vlivem cca 4x menšího volného objemu separátoru má současně za následek potlačení velkého rozmýtí píků. K uvolnění těkavých specií z kapalné fáze pravděpodobně dochází již ve výbojce či těsně za ní. Celý proces uvolnění je podpořen zavedením nosného

plynu ihned za UV výbojku (v případě separátorů I a III), což dokazuje výrazně nižší citlivost dosažená se separátorem II, kdy je nosný plyn zaveden až dovnitř separátoru fází



Obrázek 20 – schéma separátoru fází

1 – vstup nosiče se vzorkem; 2 – výstup ze separátoru do atomizátoru;
3 – odtah kapalná fáze do odpadu; 4 – kapalná fáze; 5 – argon;



Obrázek 21 – porovnání různých druhů separátorů

$c(\text{Co}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$
nosič: $c(\text{HCOOH}) = 5 \text{ \% (v/v)}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

5.1.7 Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci v DF

Zvolené optimální podmínky pro další experimenty byly: $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\text{OH} = 2 \text{ mm}$. Pro další experimenty byl používán výhradně separátor fází III s menším vnitřním objemem.

5.2 Studium parametrů ovlivňující generování těkavých specií

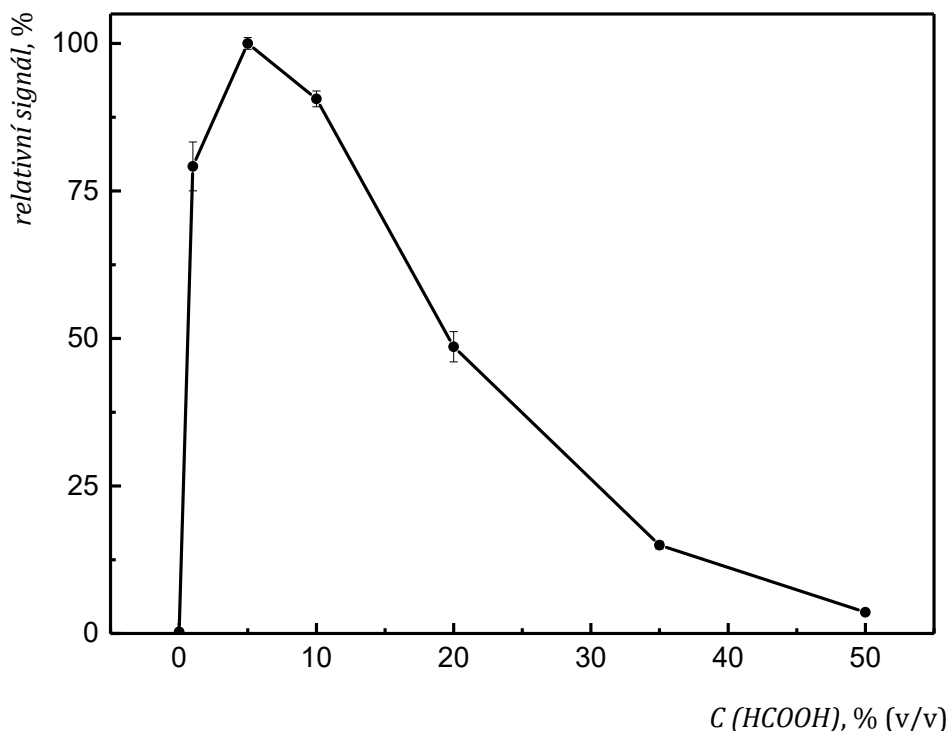
V této části byly zkoumány parametry ovlivňující samotné generování těkavých specií. Byla provedena optimalizace reakčního média – koncentrace kyseliny mravenčí, koncentrace přidaného mravenčanu (včetně porovnání různých druhů a způsobů přípravy mravenčanu v nosiči) a bylo vyzkoušeno i generování z kyseliny octové. Následně byl optimalizován ozařovací čas, který je ovlivněn průtokovou rychlostí nosiče.

5.2.1 Složení reakčního média

5.2.1.1 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí

V tomto experimentu byla provedena optimalizace samotné koncentrace kyseliny mravenčí (bez dalších aditiv) jakožto reakčního média. Na obrázku 22 je zobrazena závislost signálu na $c(\text{HCOOH})$. Z grafu je patrné, že nejvyššího signálu je dosaženo při použití 5% kyseliny mravenčí. Těkavá specie se však generuje s velice podobnou účinností v rozmezí od přibližně 1% do 10% kyseliny mravenčí. Při dalším zvyšování koncentrace nad 10 % dochází k výraznému poklesu signálu. Tento výsledek je ve shodě s výsledky Grinbergové a kol.⁷⁶ a Deng a kol.,⁷⁸ ale rozchází se s výsledkem de Jesus a kol.,⁸¹ kteří jako optimum zvolili 50% kyselinu mravenčí.

Tento výsledek by se na první pohled mohl připsat použití rozdílných UV výbojek. Ke shodě však došlo s pracemi, ve kterých byly použity nízkotlaké HG výbojky ovinuté reakční cívkou,^{76, 78} na rozdíl od práce de Jesus a kol.,⁸¹ kde byla použita stejná UV výbojka s vnitřním reakčním kanálkem jako v této diplomové práci. Tento výrazný rozdíl v optimálních hodnotách je pravděpodobně způsoben jinou součástí použité aparatury (např. detekční metodou) či rozdílnou metodou P-VSG (CFA versus FIA).



Obrázek 22 – závislost signálu na koncentraci kyseliny mravenčí

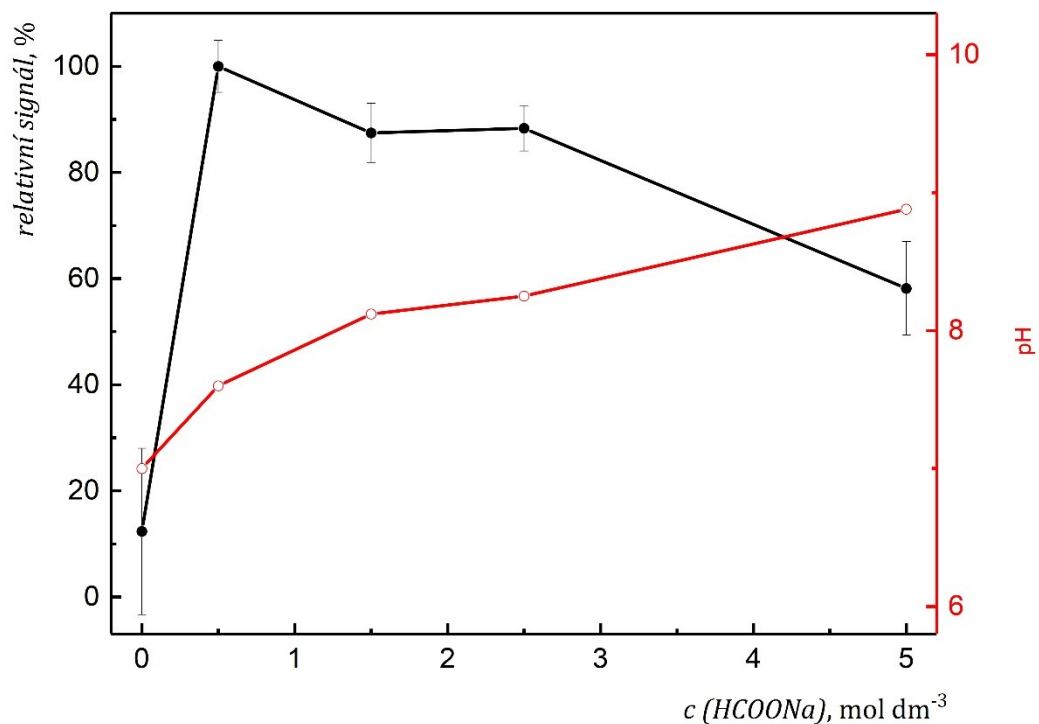
$c(\text{Co}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;

$F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

5.2.1.2 Vliv přídavku mravenčanu na signál

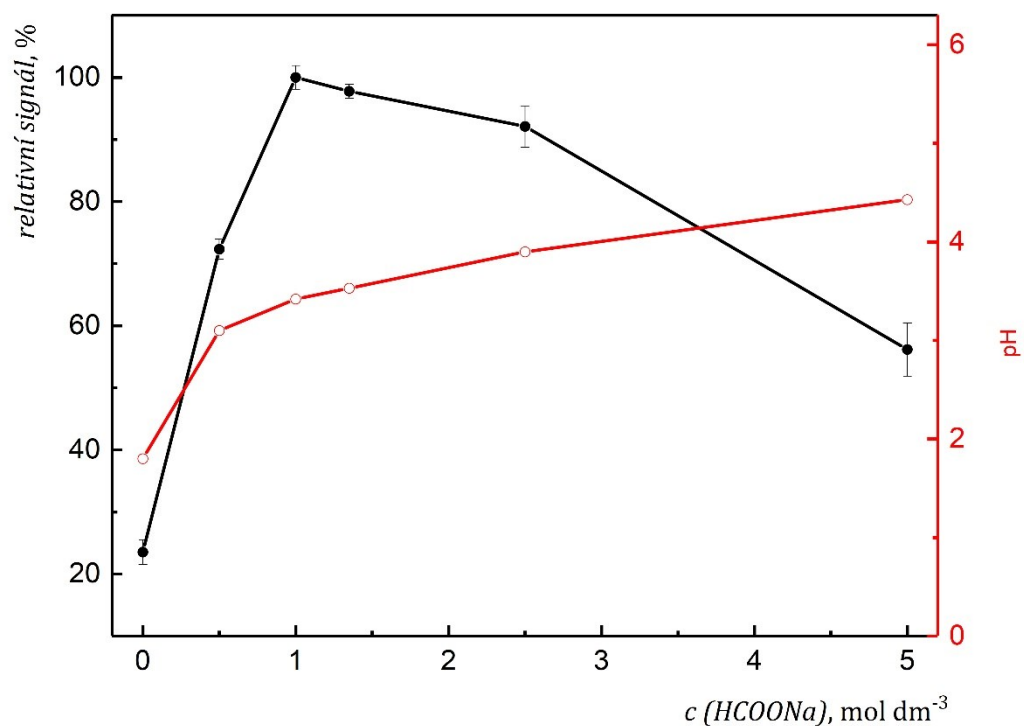
V této části byl zkoumán vliv přidaného mravenčanu na signál. V těchto experimentech byl zvolen postup tvorby mravenčanu pomocí známého molárního přídavku NaOH do kyseliny mravenčí s tím, že byl molární přídavek NaOH vždy dorovnán stejným molárním množstvím kyseliny mravenčí. Byla takto připravena různá reakční média se stejnou koncentrací volné kyseliny mravenčí, avšak s rostoucí koncentrací mravenčanu sodného v roztoku. V případě roztoku samotného mravenčanu byly roztoky připraveny z pevného HCOONa . U všech roztoků bylo po jejich vychladnutí na laboratorní teplotu změřeno pH.

Závislosti byly měřeny vždy pro danou koncentraci kyseliny se vzrůstající koncentrací mravenčanu v jeden den. Každý den byl také měřen signál s referenčním reakčním médiem (5% kyselina mravenčí a 1 mol dm^{-3} mravenčan sodný), aby bylo možné měřené hodnoty mezi jednotlivými dny mezi sebou porovnat. Závislosti pro jednotlivé koncentrace kyseliny mravenčí jsou zobrazeny na obrázcích 23 až 27. Na obrázku 28 jsou zobrazeny všechny závislosti vztažené vůči referenčním hodnotám.



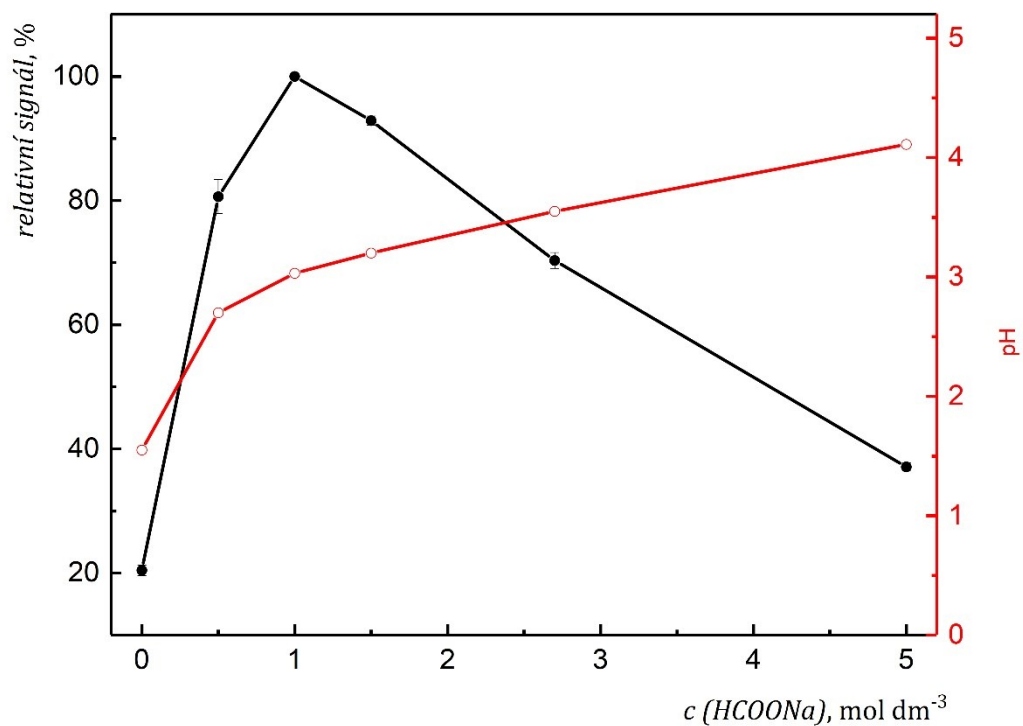
Obrázek 23 – závislost signálu na koncentraci HCOONa v DIW

● - relativní signál; ○ - pH
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

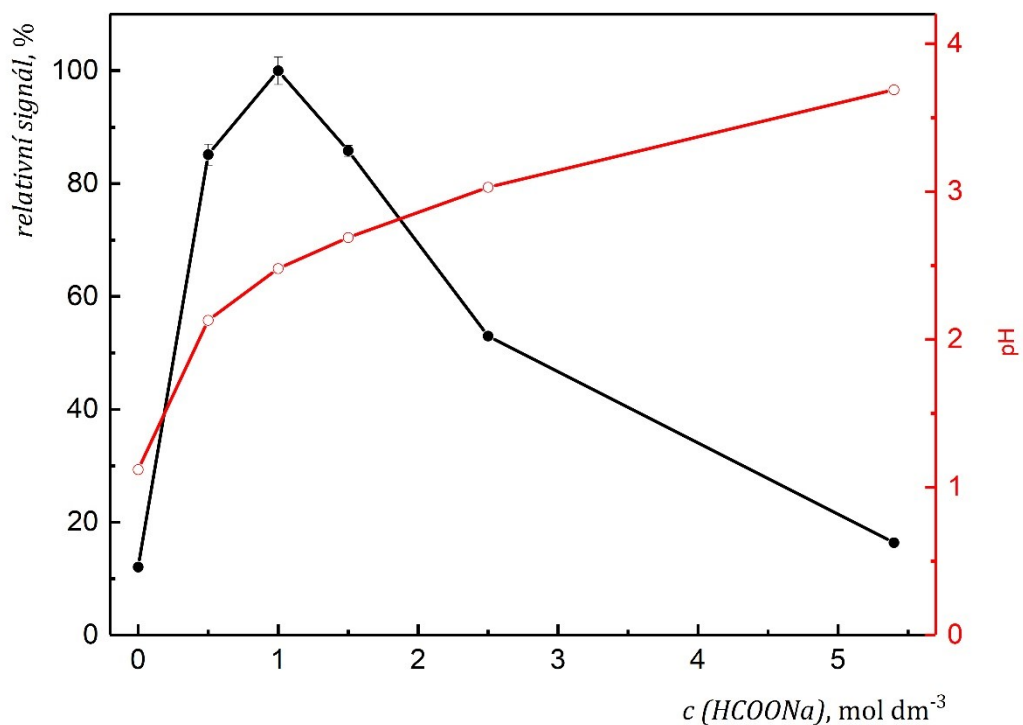


Obrázek 24 – závislost signálu na koncentraci HCOONa v 5% HCOOH

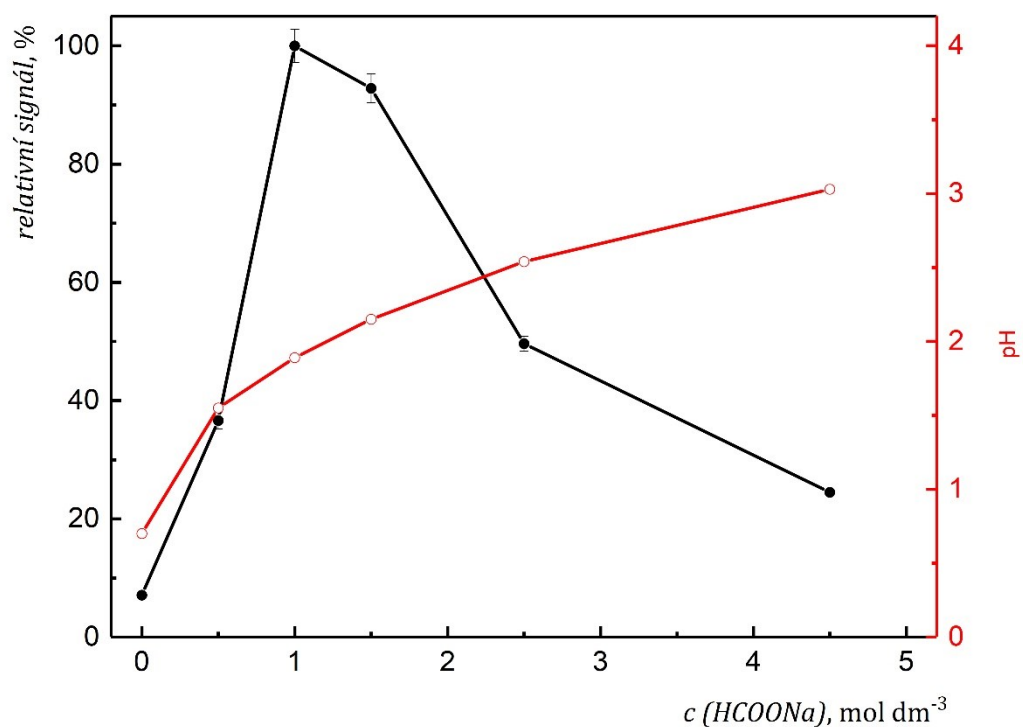
● - relativní signál; ○ - pH
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obrázek 25 - závislost signálu na koncentraci HCOONa v 10% HCOOH
 ● - relativní signál; ○ - pH
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

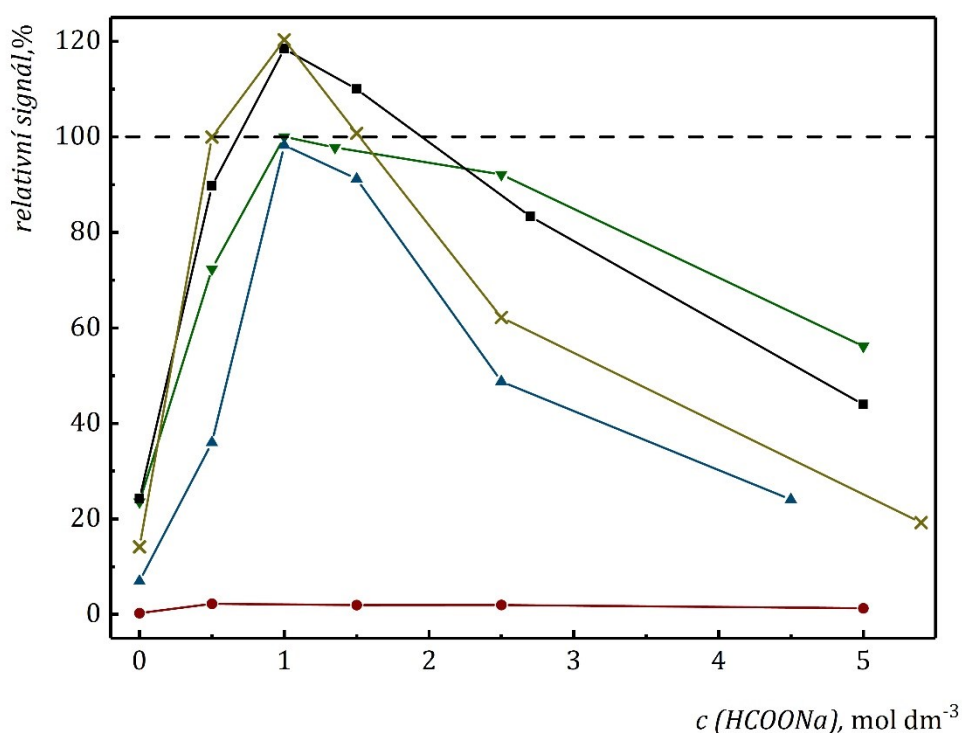


Obrázek 26 - závislost signálu na koncentraci HCOONa v 20% HCOOH
 ● - relativní signál; ○ - pH
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obrázek 27 – závislost signálu na koncentraci HCOONa v 35% HCOOH

● - relativní signál; ○ - pH
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obrázek 28 – relativní porovnání jednotlivých závislostí signálu na koncentraci HCOONa pro různé koncentrace kyseliny mravenčí (100 % odpovídá měření při referenčních podmínkách)

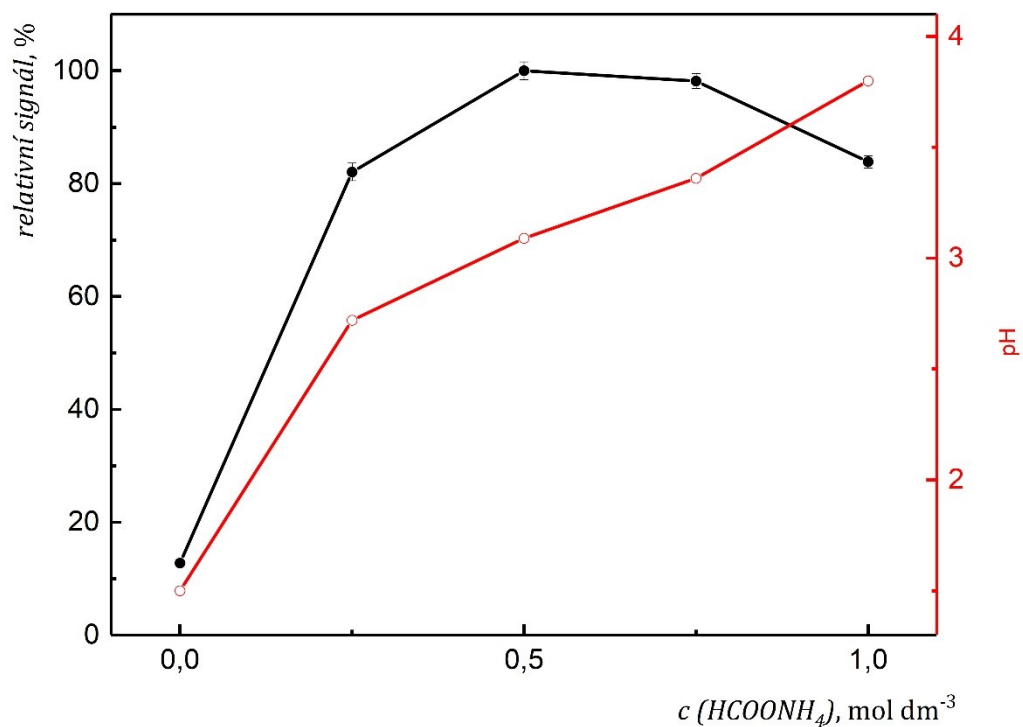
● - pouze HCOONa; ▼ - 5% kyselina mravenčí; ■ - 10% kyselina mravenčí;
 ✕ - 20% kyselina mravenčí; ▲ - 35% kyselina mravenčí
 $c(\text{Co}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Z grafů je patrné, že přídavek HCOONa zvyšuje ve všech případech citlivost 5 až 10x a pro všechny zkoumané koncentrace kyseliny mravenčí byl maximální signál pozorován při koncentraci mravenčanu 1 mol dm^{-3} . Když byl použit samotný mravenčan sodný, signál byl velmi nízký a nedochází tedy k účinnému generování těkavých specií. Zvláštností je, že oproti práci de Jesus a kol.,⁸¹ bylo v této práci zjištěno, že účinnost generování není nejvyšší pro jednotlivé koncentrace volné HCOOH při pH upraveném na hodnotu 3, nýbrž vždy při koncentraci HCOONa 1 mol dm^{-3} , čemuž odpovídají různé hodnoty pH reakčního média (od 1,9 do 3,4), viz obrázky 24-27.

5.2.1.3 Způsob přípravy a druh mravenčanové soli

V této části byl zkoumán vliv druhu použitého mravenčanu a způsobu přípravy reakčního média na signál. Nejprve byl zkoumán vliv způsobu přípravy mravenčanu z NaOH a HCOOH oproti přípravě z pevného HCOONa , který se přidává přímo do roztoku kyseliny mravenčí. V druhém případě tedy nemusí být dopočítáváno (a přidáváno) látkové množství HCOOH , které ubude následnou neutralizací pomocí hydroxidu. Následně byl zkoumán vliv druhu mravenčanu na velikost signálu.

Z prvotních experimentů se ukázalo, že v případě mravenčanu amonného byla citlivost pro 1 molární přídavek výrazně nižší, a proto byla proměřena závislost pro různé molární přídavky NH_4OH (obrázek 29). Z grafu je patrné maximum pro 0,5 molární přídavek NH_4OH , které bylo následně použito pro porovnání citlivosti různých mravenčanů (obrázek 30). Byl zkoumán vliv NaOH a NH_4OH v kombinaci s HCOOH a vliv přídavku pevného HCOONa . Všechny zkoumané mravenčany vykazovaly podobný vliv na signál. Pro další měření byl proto nadále zvolen mravenčan připravený pomocí přídavku NaOH do kyseliny mravenčí, především kvůli nižší ceně.

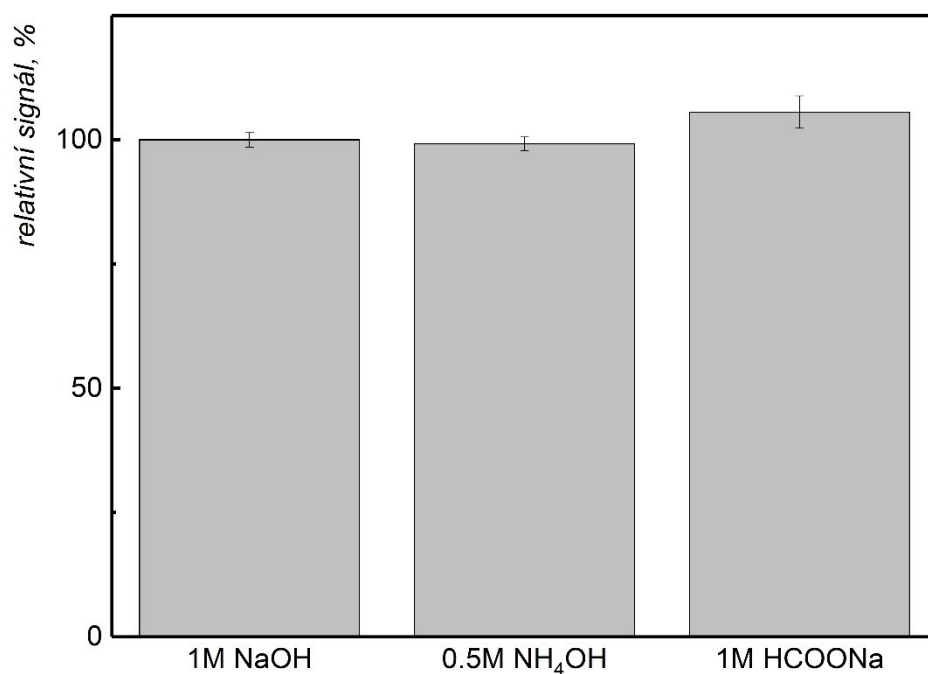


Obrázek 29 – závislost signálu na koncentraci HCOONH_4 v 10% HCOOH

● - relativní signál; ○ - pH

$c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;

nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ \% (v/v)}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obrázek 30 – porovnání vlivu různé přípravy mravenčanuů na signál

$c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;

nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ \% (v/v)}$; $F(\text{nosič}) = 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

5.2.1.4 Generování z kyseliny octové

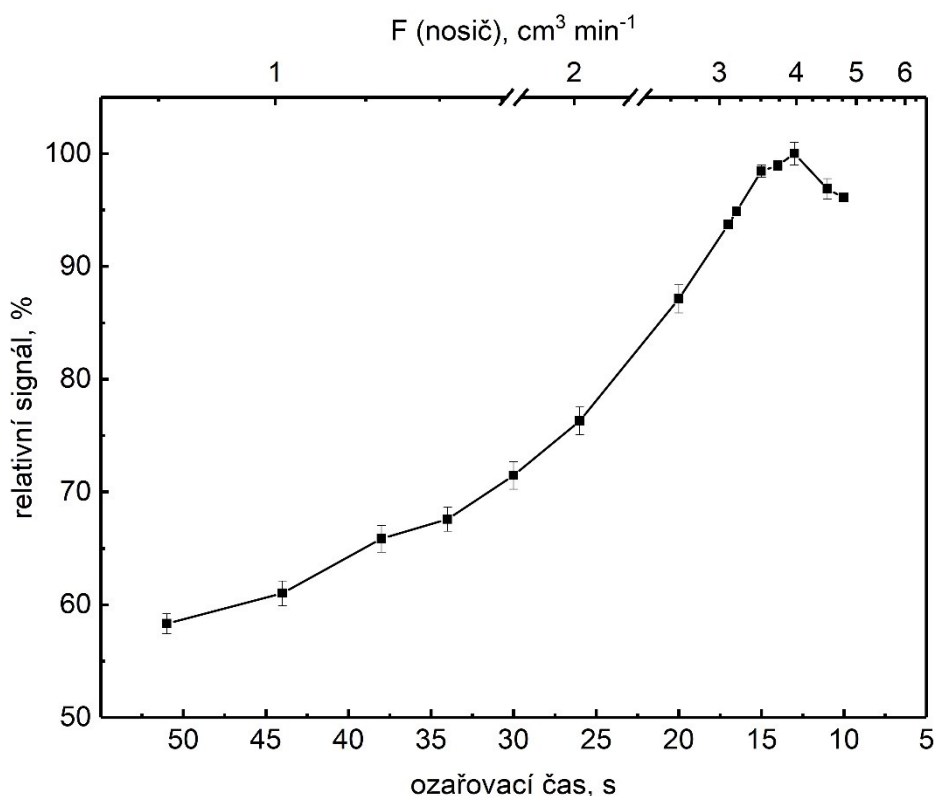
Byla zkoumána i možnost VSG kobaltu z kyseliny octové, avšak v celém rozsahu zkoumaných koncentrací (5 až 50 %) bez i s přidavkem octanu sodného nebyl detekován žádný signál. Tento výsledek je ve shodě s literaturou, kde je popsáno pouze P-VSG kobaltu z kyseliny mravenčí.^{75-81, 91}

5.2.2 Optimalizace doby ozařování vzorku

V neposlední řadě byla optimalizována i doba ozařování vzorku, která je závislá na průtokové rychlosti nosiče (obrázek 31). Je však důležité zmínit, že závislost doby ozařování na průtokové rychlosti nosiče není lineární. Obzvláště při nízkých průtocích dochází vlivem UV záření ke vzniku bublinek plynu (CO , CO_2 , H_2)⁵⁸ v proudu nosiče, které urychlují transport analytu ven z UV výbojky. Při tomto experimentu byla tedy měněna průtoková rychlost nosiče, do něhož byl dávkován stále stejný objem vzorku. Doba ozařování byla měřena vpuštěním bublinky vzduchu do kanálu pro nosič a sledováním doby setrvání této bublinky uvnitř průtokového reakčního kanálku UV výbojky. Důležitým faktorem tohoto experimentu byla i účinná ochrana zraku obsluhy před intenzivním UV zářením z výbojky pomocí štítu a brýlí dostatečně absorbující toto záření.

Maximum této závislosti je při průtokové rychlosti $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, při které byla doba setrvání vzorku ve vnitřním průtokovém kanálku UV výbojky 14 s. Při vyšších průtocích dochází k poklesu signálu. Tato hodnota je ve shodě s článkem de Jesus a kol.,⁸¹ kde autoři jako optimální hodnotu zvolili průtokovou rychlost $3,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Optimální průtoková rychlost pro P-VSG kobaltu je oproti ostatním prvkům (např. Ni^{90} a Mo^{65}) velmi vysoká, což nasvědčuje tomu, že se těkává specie generuje velmi ochotně a není nutné vzorek vystavovat UV záření po dlouhou dobu a/nebo je vygenerovaná těkává specie velmi nestabilní, kdy může dlouho působící UV záření (254 nm, ale i 185 nm) napomáhat k jejímu rozkladu. Píky pozorované při této průtokové rychlosti jsou podstatně vyšší (obrázek 14 na str. 36) než při nižších průtokových rychlostech a dosahují hodnot FWHM kolem 21,5 s.



Obrázek 31 – závislost signálu na době ozáření (průtokové rychlosti nosiče)
 $c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ \% (v/v)}$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

5.2.3 Shrnutí optimálních podmínek generování

Jako optimální podmínky P-VSG kobaltu byly zvoleny: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ \% (v/v)}$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Byla také provedena komplexní optimalizace nosného média, která vedla k lepšimu porozumění vlivu přídatku mravenčanu na generování. V neposlední řadě bylo ověřeno, že nedochází k P-VSG kobaltu z kyseliny octové, ani z kyseliny octové s přídatkem octanu.

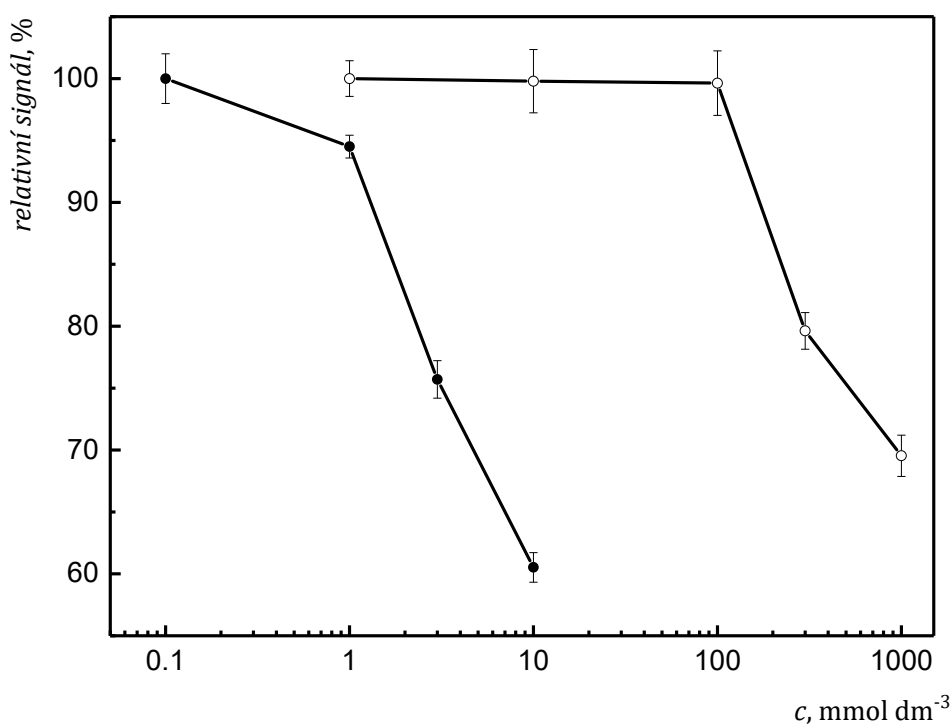
5.3 Interferenční studie

V této části byl zkoumán nejprve vliv anorganických kyselin (HNO_3 a HCl) a poté také vliv iontů přechodných kovů (Fe , Cu a Ni) na účinnost generování. V literatuře jsou tyto interference dobře popsány pro mnoho analytů, avšak přesný mechanismus těchto interferencí není dosud znám.⁵⁸

Při těchto experimentech byla ke standardu Co ($0,25 \text{ mg dm}^{-3}$) přidávána postupně se zvyšující koncentrace interferentu, roztok nosiče interferent neobsahoval. Měřením slepých pokusů (s přidavkem interferentu ale bez přítomnosti kobaltu) byl zároveň sledován i vliv případné kontaminace Co pocházející ze zásobních roztoků zkoumaných interferentů.

5.3.1 Interference způsobené anorganickými kyselinami

Na obrázku 32 je vyobrazen interferenční vliv anorganických kyselin na P-VSG kobaltu. Z grafů je patrné, že interference způsobená přidavkem HNO_3 se projevuje již při koncentraci 1 mmol dm^{-3} a signál začíná být významně potlačen již při koncentraci 3 mmol dm^{-3} . Přídavek HCl významně potlačuje signál až při koncentraci 300 mmol dm^{-3} .



Obrázek 32 – závislost relativního signálu na koncentraci interferentu

● - HNO_3 ; ○ - HCl

$c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;

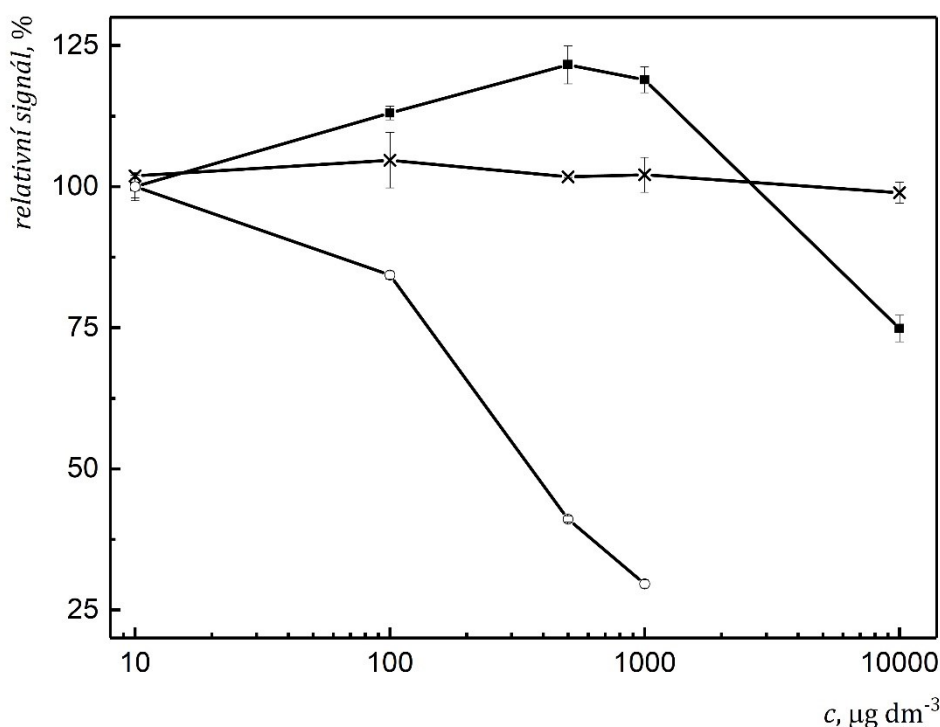
nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \% (\text{v/v})$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Tyto interference můžou být způsobeny ovlivněním radikálové reakce v UV výbojce, kdy anionty NO_3^- a Cl^- ovlivňují tvorbu generovaných $\cdot\text{H}$ radikálů a elektronů, které jsou zodpovědné za redukci analytu na těkavou specii^{58, 74}

Tyto interference jsou pro reálné aplikace velmi problematické, protože se tyto kyseliny běžně využívají k rozkladům pevných vzorků, výluhům či fixaci vzorků, kdy jejich výsledné koncentrace ve vzorcích dosahují jednotek až desítek procent.

5.3.2 Interference způsobené přechodnými kovy

Na obrázku 33 je zobrazen interferenční vliv přechodných kovů na P-VSG kobaltu. Z grafu je patrné, že P-VSG kobaltu je dobře odolné vůči interferencím železa až do koncentrace 10 mg dm^{-3} . Přídavek mědi měl na P-VSG pozitivní vliv do koncentrace $500 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, měď by tedy mohla být použita jako reakční modifikátor zvyšující signál. Nejvýraznější interference byla zaznamenána v případě niklu, kdy již při koncentracích $100 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ docházelo k významnému poklesu signálu.



Obrázek 33 - závislost signálu na koncentraci interferentu

× - Fe; ■ - Cu; ○ - Ni

$c(\text{Co}) = 0,25 \text{ mg dm}^{-3}$; $F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;
 nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ } \%$ (v/v); $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Také je důležité zmínit, že při vyšších koncentracích přechodných kovů může docházet k interferencím způsobených anorganickými kyselinami, ve které je standard rozpuštěn. Proto byl ve všech případech použit standard rozpuštěný v HCl a i při nejvyšší měřené koncentraci kovů (10 mg dm^{-3}) dosahovala koncentrace HCl pouze 100 mmol dm^{-3} , tedy hodnotu při které by k interferenci od HCl nemělo docházet (viz. obrázek 32). Tento fakt však znemožnil měření vyšších koncentrací kovů (především železa), právě kvůli případným interferencím způsobených HCl.

Interference přechodných kovů je pravděpodobně způsobena ovlivněním radikálové reakce v UV výbojce, kdy může docházet k reakci radikálu s interferentem namísto analytu. Možným důvodem pozitivní (ale i negativní) interference je zvýšení absorpčního koeficientu samotného reakčního média, neboť např. $[\text{Fe}^{3+}\text{HCOO}^-]$ komplex silně absorbuje již pod 400 nm , čímž dochází k ovlivnění rychlosti fotoxidace kyseliny mravenčí a současně ke zvýšení tvorby radikálů redukujících analyt.^{58, 92}

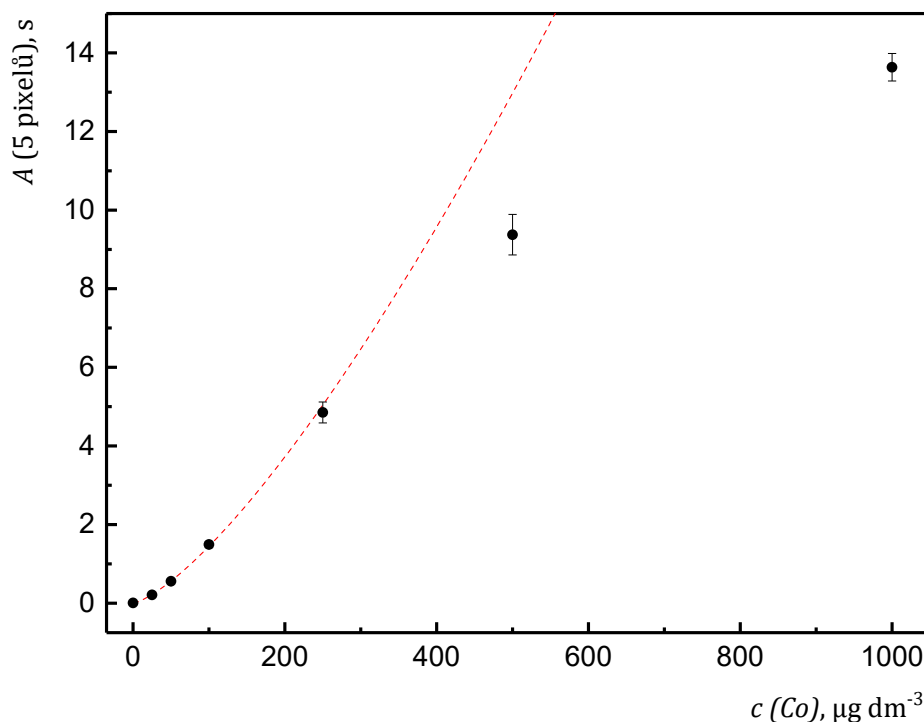
5.4 Analytické charakteristiky

Při optimálních podmínkách generování (oddíl 5.2.3) a optimálních podmínkách atomizace (oddíl 5.1.7) byly změřeny základní analytické charakteristiky – mez detekce (LOD), mez stanovitelnosti (LOQ), opakovatelnost a kalibrační závislost.

Kalibrační závislost byla měřena pro koncentrace kobaltu 0, 25, 50, 100, 250, 500 a $1000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Tato závislost je zobrazena na obrázku 34. Na první pohled je zřejmé, že tato závislost není v rozsahu 0 až $250 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ lineární, nýbrž mocninná ($y = a x^l$), kde y odpovídá ploše píku, a směrnici, x koncentraci Co a l koeficientu. Rovnice křivky pro tuto závislost byla $y = 0,0027x^{1,36}$ (pro plochu 5 pixelů). Koeficient determinace (R^2) pro proložení touto mocninnou závislostí nabýval hodnoty 0,9994. Body 500 a $1000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ se již vyskytují mimo lineární dynamický rozsah AAS detektoru (k zakřivení dochází při hodnotách absorbance vyšších než $\approx 0,1$ pro tuto analytickou čáru), a proto nejsou použity pro proložení výše zmíněnou funkcí.

Jedná se o první popsanou nelinearitu kalibrační závislosti pro P-VSG v literatuře. Podobné jevy byly pozorovány pro CH-VSG Ag^{93} a Pd^{56} a autory jsou vysvětlovány autokatalytickým účinkem analytu na proces generování. I v případě P-VSG je možné, že tato nelinearita je způsobená autokatalytickým účinkem kobaltu na proces generování a možným důvodem, proč tato nelinearita nebyla dosud popsána v literatuře je použití citlivějších detektorů (a tím i nižších koncentrací kobaltu) ostatními autory, pro které by

tento autokatalytický účinek mohl být zanedbatelný. Jak již bylo uvedeno výše, nabízí se vysvětlení v podobě tvorby $[\text{Co}^{2+}\text{HCOO}^-]$ komplexu v reakčním médiu, který absorbuje UV záření (především 254 nm) z UV výbojky ve větší míře než samotná směs kyseliny mravenčí a mravenčanu.



Obrázek 34 – kalibrační závislost

$F(\text{Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 2 \text{ mm}$;

nosič: $c(\text{HCOOH}) = 10 \text{ \% (v/v)}$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $F(\text{nosič}) = 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

LOD a LOQ byly stanoveny pomocí výše uvedené rovnice křivky jako trojnásobek, resp. desetinásobek, směrodatné odchylky 11ti po sobě jdoucích měření slepého pokusu. Porovnání LOD a LOQ pro různý počet pixelů CCD detektoru je uvedeno v tabulce 2. Nejnižších hodnot bylo dosaženo pro 5 pixelů (centrální pixel 101 a pixely 99, 100, 102 a 103): LOD $2,7 \mu\text{g dm}^{-3}$ a LOQ $6,3 \mu\text{g dm}^{-3}$, což činí přibližně $1,4 \text{ ng}$ a $3,2 \text{ ng}$ pro $0,5 \text{ cm}^3$ dávkovaný objem vzorku.

Opakovatelnost byla změřena pomocí 10ti po sobě jdoucích měření vzorku o koncentraci $250 \mu\text{g dm}^{-3}$ a byla stanovena na $1,8 \text{ \%}$ pro plochu 5 pixelů. Srovnání hodnot opakovatelnosti pro různý počet pixelů je také v tabulce 2.

Srovnání LOD s vybranými pracemi zabývajícími se P-VSG kobaltu je uvedeno v tabulce 3. Může se zdát, že metoda zatím nedosahuje oslňujících mezí detekce v porovnání s doposud publikovanými pracemi. Nicméně je třeba si uvědomit, že v těchto pracích byly využity nákladné detektory (ICP-MS/OES) a dosažené meze byly jen o řád lepší než mez detekce získaná v této práci s využitím velice jednoduchého typu atomizátoru těkavých specií. Tento atomizátor je velmi málo citlivý kvůli malému objemu plamene, ve kterém může být záření z AAS spektrometru absorbováno. Nicméně stejný typ atomizátoru se používá i v podstatně citlivější metodě AFS, tudíž dosažená mez detekce slibuje výrazné zlepšení pro kombinaci těchto dvou technik.

Tabulka 2 – porovnání LOD, LOQ a RSD pro různý počet pixelů

počet pixelů	LOD $\mu\text{g dm}^{-3}$	LOQ $\mu\text{g dm}^{-3}$	RSD %
1	6,0	14,3	2,4
3	3,6	8,6	2,0
5	2,6	6,3	1,8
7	3,2	8,7	1,5
9	3,5	8,4	1,4
11	3,7	8,8	1,3
13	5,0	12,1	1,4
15	5,6	13,6	1,3

Tabulka 3 – srovnání limitů detekce s vybranými pracemi P-VSG kobaltu

experimentální uspořádání	detektor	LOD $\mu\text{g dm}^{-3}$ (ng)	RSD %	reference
FIA	DF-AAS	2,7 (1,4)	1,8	tato práce
FIA	AFS	0,08 (0,16)	2,2	⁷⁸
CFA	ICP-OES	0,4	2	⁸¹
CFA	ICP-MS	0,15	5-15	⁷⁹
CFA	ICP-OES	1,7	– ^a	⁷⁷

^a není uvedeno

6. Závěr

Tato práce měla za cíl optimalizovat podmínky P-VSG kobaltu s detekcí pomocí HR-CS-AAS a DF jako atomizátorem.

V první části práce byly optimalizovány podmínky atomizace v DF a parametry ovlivňující transport a uvolnění těkavých specií v UV generátoru. Jmenovitě se jednalo o průtoky plynů jdoucích do generátoru a DF, OH a druh separátoru fází.

V druhé části byly optimalizovány podmínky samotného fotochemického generování. Optimalizované podmínky byly složení reakčního média (koncentrace kyseliny mravenčí, přídavek mravenčanu) a doba ozařování. Dále byla provedena studie různých druhů a způsoby přípravy mravenčanů a jejich vliv na signál. V neposlední řadě byla vyzkoušena možnost P-VSG kobaltu z kyseliny octové. Za optimálních podmínek byla následně provedena interferenční studie, během které byly zjištěny závažné interference způsobené anorganickými kyselinami, zejména kyselinou dusičnou. Byly také zkoumány interference způsobené některými přechodnými kovy.

V poslední části byla provedena studie analytických parametrů metody. Opakovatelnost metody byla změřena při koncentraci $250 \mu\text{g dm}^{-3}$ a dosahovala 1,8 %. Mez detekce byla stanovena na $2,7 \mu\text{g dm}^{-3}$ s využitím mocninné kalibrační funkce.

Do budoucna se plánuje spojení tohoto generátoru s citlivější detekční metodou (AFS či ICP-MS), což by mělo vést k podstatnému snížení mezí detekce. Současně je v plánu zjištění skutečně účinnosti generování, tj. účinnosti převedení analytu z kapalné fáze na těkavou specii a jejího transportu do atomizátoru/detektoru.

7. Seznam použité literatury

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. Elsevier: Oxford, 2012.
2. Young, R., The geochemistry of cobalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1957**, 13 (1), 28-41.
3. Seddon, M., The cobalt market—current volatility versus future stability? *Applied Earth Science* **2001**, 110 (2), 71-74.
4. Wellmer, F.-W.; Becker-Platen, J. D. In *Global nonfuel mineral resources and sustainability*, Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resource Assessment, and Their Role in Sustainable Development, 2000; p 8.
5. Donachie, M. J.; Donachie, S. J., *Superalloys: a technical guide*. ASM international: 2002.
6. Bayer, A. M.; Becherer, B.; Vasco, T., High-speed tool steels. *ASM Handbook*. **1989**, 16, 51-59.
7. Campbell, F. C., *Elements of metallurgy and engineering alloys*. ASM International: 2008.
8. Michel, R.; Nolte, M.; Reich, M.; Löer3, F., Systemic effects of implanted prostheses made of cobalt-chromium alloys. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* **1991**, 110 (2), 61-74.
9. Disegi, J. A.; Kennedy, R. L.; Pilliar, R. In *Cobalt-base alloys for biomedical applications*, ASTM West Conshohocken, PA: 1999; p 34.
10. Luborsky, F. E.; Mendelsohn, L. I.; Paine, T. O., Reproducing the Properties of Alnico Permanent Magnet Alloys with Elongated Single-Domain Cobalt-Iron Particles. *Journal of Applied Physics* **1957**, 28 (3), 344-351.
11. Biggs, B. T.; Taylor, S.; Van der Lingen, E., The hardening of platinum alloys for potential jewellery application. *Platinum Metals Review* **2005**, 49 (1), 2-15.
12. Yuichiro, Y., Hard platinum alloy for ornamentation. *Japanese Patent Appl* **1987**, 62-130,238.
13. Ozawa, K., Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system. *Solid State Ionics* **1994**, 69 (3-4), 212-221.
14. Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Wakui, Y.; Suzuki, T. M.; Inoue, K., Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, 77 (2), 116-122.
15. Hawkins, M., Why we need cobalt. *Applied Earth Science* **2001**, 110 (2), 66-70.
16. Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (5), 1692-1744.
17. Hebrard, F.; Kalck, P., Cobalt-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes: Generation and Recycling of the Carbonyl Species, and Catalytic Cycle. *Chemical Reviews* **2009**, 109 (9), 4272-4282.
18. Schreiner, L. J.; Joshi, C. P.; Darko, J.; Kerr, A.; Salomons, G.; Dhanesar, S., The role of Cobalt-60 in modern radiation therapy: Dose delivery and image guidance. *Journal of Medical Physics / Association of Medical Physicists of India* **2009**, 34 (3), 133-136.
19. Karlsson, U. L.; Augsburger, J. J.; Shields, J. A.; Markoe, A. M.; Brady, L. W.; Woodleigh, R., Recurrence of posterior uveal melanoma after 60Co episcleral plaque therapy. *Ophthalmology* **1989**, 96 (3), 382-388.
20. Wilkinson, V. M.; Gould, G., *Food irradiation: a reference guide*. Woodhead Publishing: 1996.

21. Chmielewski, A. G.; Mehta, K., Gamma irradiators for radiation processing. *IAEA, Vienna* **2004**.
22. Feist, B.; Mikula, B.; Pytlakowska, K.; Puzio, B.; Buhl, F., Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2, 2'-bipyridyl and erythrosine. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152* (3), 1122-1129.
23. Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; da Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; Heitmann, U.; Curtius, A. J., Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2005**, *60* (5), 693-698.
24. Volpe, M.; Nazzaro, M.; Coppola, R.; Rapuano, F.; Aquino, R., Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal* **2012**, *101*, 65-69.
25. Hu, Q.; Yang, G.; Zhao, Y.; Yin, J., Determination of copper, nickel, cobalt, silver, lead, cadmium, and mercury ions in water by solid-phase extraction and the RP-HPLC with UV-Vis detection. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2003**, *375* (6), 831-835.
26. Bobrowski, A., Polarographic methods for ultratrace cobalt determination based on adsorption-catalytic effects in cobalt (II)-dioxime-nitrite systems. *Analytical Chemistry* **1989**, *61* (19), 2178-2184.
27. Roth, J. R.; Lawrence, J.; Bobik, T., Cobalamin (coenzyme B12): synthesis and biological significance. *Annual Reviews in Microbiology* **1996**, *50* (1), 137-181.
28. Stipanuk, M. H.; Caudill, M. A., Biochemical, physiological and molecular aspects of human nutrition. **2011**.
29. Combs Jr, G. F.; McClung, J. P., *The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health*. Academic press: 2016.
30. Welz, B.; Sperling, M., *Atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons: 2008.
31. Walsh, A., The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta* **1955**, *7*, 108-117.
32. Bruce, C.; Hannaford, P., On the widths of atomic resonance lines from hollow-cathode lamps. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1971**, *26* (4), 207-235.
33. Barnett, W. B.; Vollmer, J. W.; DeNuzzo, S. M., The application of electrodeless discharge lamps in atomic absorption. *Atomic Absorption Newsletter* **1976**, *15*, 33-7.
34. Černohorský, T., *Atomová absorpční spektrometrie I: základní kurz*. Vysoká škola chemicko-technologická: 2003.
35. Manning, D.; Kahn, H., Emission and continuous-source absorption experiments on the Model 303 atomic absorption spectrophotometer. *At. Absorpt. Newsl* **1965**, *4*, 224-227.
36. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U., *High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons: 2006.
37. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Weisse, R., Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. *Fresenius' journal of analytical chemistry* **1996**, *355* (3-4), 300-303.
38. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Tischendorf, R.; Schmecher, G. R., Flashlamp continuum AAS: time resolved spectra. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1995**, *10* (1), 61-64.

39. Becker-Ross, H.; Florek, S., Echelle spectrometers and charge-coupled devices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1997**, *52* (9-10), 1367-1375.
40. Long, Z.; Luo, Y.; Zheng, C.; Deng, P.; Hou, X., Recent Advance of Hydride Generation–Analytical Atomic Spectrometry: Part I—Technique Development. *Applied Spectroscopy Reviews* **2012**, *47*, 382–413.
41. Smichowski, P.; Farías, S., Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry. *Microchemical Journal* **2000**, *67*, 147–155.
42. Dědina, J., Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
43. Poluektov, N. S.; Vitkun, R. A.; Zelyukova, Y. V., Determination of milligram amounts of mercury by atomic absorption in the gaseous phase. *Zh. Anal. Khim* **1964**, *19*, 927–937.
44. Hatch, W. R.; Ott, W. L., Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 2085–2087.
45. Holak, W., Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry* **1969**, *41*, 1712–1713.
46. Jolly, W. L., The Preparation of the Volatile Hydrides of Groups IV-A and V-A by Means of Aqueous Hydroborate. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 335–337.
47. Schmidt, F. J.; Royer, J. L., Sub microgram determination of arsenic, selenium, antimony and bismuth by atomic absorption utilizing sodium borohydride reduction. *Analytical Letters* **1973**, *6*, 17–23.
48. Robbins, W. B.; Caruso, J. A., Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 889A–898A.
49. Sturgeon, R. E.; Liu, J.; Boyko, V. J.; Luong, V. T., Determination of copper in environmental matrices following vapor generation. *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 1883–1887.
50. Pohl, P.; Jamroz, P.; Welna, M.; Szymczycha-Madeja, A.; Greda, K., Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2014**, *59*, 144–155.
51. Zeng, C.; Zhou, N.; Luo, J., Synergetic enhancement effect of room temperature ionic liquids and ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on the chemical vapor generation of iron, cobalt and nickel in environmental and biological samples by atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27* (1), 120-125.
52. Zeng, C.; Jia, Y.; Lee, Y.-I.; Hou, X.; Wu, L., Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation. *Microchemical Journal* **2012**, *104*, 33-37.
53. Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matoušek, T., Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, *64*, 1240–1247.
54. Arslan, Y.; Matoušek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecký, M.; Ataman, O. Y.; Dědina, J., Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, *26*, 828–837.

55. Šoukal, J.; Benada, O.; Matoušek, T.; Dědina, J.; Musil, S., Chemical generation of volatile species of copper–Optimization, efficiency and investigation of volatile species nature. *Analytica chimica acta* **2017**, *977*, 10-19.
56. Vyhnanovský, J.; Kratzer, J.; Benada, O.; Matoušek, T.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Dědina, J.; Musil, S., Diethyldithiocarbamate enhanced chemical generation of volatile palladium species, their characterization by AAS, ICP-MS, TEM and DART-MS and proposed mechanism of action. *Analytica Chimica Acta*.
57. He, Y.; Hou, X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E., Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388*, 769–774.
58. Sturgeon, R. E., Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2017**, *32* (12), 2319-2340.
59. Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R., Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388*, 743–751.
60. Rigin, V.; Verkhoturov, G., Atomic absorption determination of arsenic using prior electrochemical reduction. *Zh. Anal. Khim* **1977**, *32*, 1965-1968.
61. Rigin, V., Dispersionless atomic fluorescence determination of arsenic in biological materials. *Journal of Analytical Chemistry of the USSR* **1978**, *33* (10), 1510-1514.
62. Rigin, V., AA determination of Sn in water and biological materials using electrolytic separation and atomization in the gas phase. *Zh. Anal. Khim.* **1979**, *34*, 1569-1573.
63. Lin, Y.; Wang, X.; Yuan, D.; Yang, P.; Huang, B.; Zhuang, Z., Flow injection–electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, *7* (2), 287-291.
64. Brockmann, A.; Nonn, C.; Golloch, A., New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1993**, *8* (3), 397-401.
65. Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S., Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICP-MS detection. *Analytical Chemistry (Zasláno k publikaci)*.
66. Hu, J.; Sturgeon, R. E.; Nadeau, K.; Hou, X.; Zheng, C.; Yang, L., Copper Ion Assisted Photochemical Vapor Generation of Chlorine for Its Sensitive Determination by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2018**, *90* (6), 4112-4118.
67. Mills, A.; Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **1997**, *108* (1), 1-35.
68. Khalil, L.; Mourad, W.; Rophael, M., Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *17* (3), 267-273.
69. Akagi, H.; Fujita, M.; Sakagami, Y., Methylation of inorganic mercury by light. *J. Hyg. Chem.(Japan)* **1972**, *18*, 309-314.
70. Akagi, H.; Takabatake, E., Photochemical formation of methylmercuric compounds from mercuric acetate. *Chemosphere* **1973**, *2* (3), 131-133.
71. Kikuchi, E.; Sakamoto, H., Kinetics of the reduction reaction of selenate ions by TiO₂ photocatalyst. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147* (12), 4589-4593.

72. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J., UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* **2003**, 75 (9), 2092-2099.
73. Salvador, G.; Soares, B. S.; Borges, D. L., Nickel determination in oily sludge leachates using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation: A feasibility study. *Microchemical Journal* **2018**, 141, 301-307.
74. Lopes, G. S.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Pagliano, E., Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2017**, 32 (12), 2378-2390.
75. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J., Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. *Analytical Chemistry* **2004**, 76 (8), 2401-2405.
76. Grinberg, P.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Ferretti, A., Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (4), 583-587.
77. Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Brophy, C.; Hou, X., Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation. *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (7), 3086-3093.
78. Deng, H.; Zheng, C.; Liu, L.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, Y., Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. *Microchemical Journal* **2010**, 96 (2), 277-282.
79. de Quadros, D. P.; Borges, D. L., Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. *Microchemical Journal* **2014**, 116, 244-248.
80. Zhang, S.; Luo, H.; Peng, M.; Tian, Y.; Hou, X.; Jiang, X.; Zheng, C., Determination of Hg, Fe, Ni, and Co by miniaturized optical emission spectrometry integrated with flow injection photochemical vapor generation and point discharge. *Analytical Chemistry* **2015**, 87 (21), 10712-10718.
81. de Jesus, H. C.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E., System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2016**, 31 (8), 1590-1604.
82. Dědina, J., Generování těkavých sloučenin. In *Atomová absorpční spektrometrie II: kurz pro pokročilé*, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci: 2006; pp 35-52.
83. Dědina, J., Technika generování hydridu a jiných tekavých sloučenin. In *Atomová absorpční spektrometrie*, 2THETA: Cesky Tesin (CZ), 2003; pp 47-70.
84. Dědina, J., Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, 62, 846-872.
85. Corns, W. T., Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride-forming elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1993**, 8, 71-77.
86. Dědina, J.; Matoušek, T., Multiple microflame—a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2000**, 15, 301-304.
87. Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P., *Spektrometrické analytické metody I*. Univerzita Karlova: 2004.

88. Zhu, Z.; Zhang, S.; Lv, Y.; Zhang, X., Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 865–872.
89. Brandt, S.; Schütz, A.; Klute, F.; Kratzer, J.; Franzke, J., Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2016**, *123*, 6–32.
90. Šoukal, J., Fotochemické generování těkavých specií niklu pro metody analytické atomové spektrometrie, Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Diplomová práce **2017**.
91. Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E., UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchemical Journal* **2010**, *95*, 32–37.
92. Sturgeon, R. E.; Grinberg, P., Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27* (2), 222–231.
93. Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Benada, O.; Matoušek, T., Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*, 1618–1626.